

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2003 年 1 月 30 日 (30.01.2003)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 03/008199 A1

(51) 国際特許分類<sup>7</sup>: B41M 5/00, B41J 2/01

(21) 国際出願番号: PCT/JP02/07302

(22) 国際出願日: 2002 年 7 月 18 日 (18.07.2002)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願2001-217554 2001 年 7 月 18 日 (18.07.2001) JP  
特願2002-40685 2002 年 2 月 18 日 (18.02.2002) JP  
特願2002-40689 2002 年 2 月 18 日 (18.02.2002) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三井化学株式会社 (MITSUI CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒100-6070 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号 Tokyo (JP). セイコーエプソン株式会社 (SEIKO EPSON CORPORATION) [JP/JP]; 〒163-0811 東京都新宿区西新宿二丁目4番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 石田 忠 (ISHIDA, Tadashi) [JP/JP]; 〒299-0265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 楠本 征也 (KUSUMOTO, Masaya) [JP/JP]; 〒299-0265

千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 富田 嘉彦 (TOMITA, Yoshihiko) [JP/JP]; 〒299-0265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 伊藤 壮太 (ITO, Sota) [JP/JP]; 〒299-0265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 水谷 肇 (MIZUTANI, Hajime) [JP/JP]; 〒392-8502 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内 Nagano (JP). 大西 弘幸 (ONISHI, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒392-8502 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内 Nagano (JP). 柴谷 正也 (SHIBATANI, Masaya) [JP/JP]; 〒392-8502 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内 Nagano (JP).

(74) 代理人: 鈴木 俊一郎 (SUZUKI, Shunichiro); 〒141-0031 東京都品川区西五反田七丁目13番6号 五反田山崎ビル6階 鈴木国際特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): CN, JP, KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (DE, FR, GB, IT).

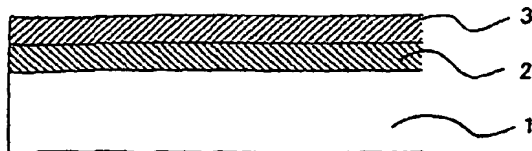
添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: INK-JET RECORDING MEDIUM FOR PIGMENT INK AND METHOD FOR PRODUCTION THEREOF, AND RECORDED MATTER

(54) 発明の名称: 顔料インク用インクジェット記録媒体及びその製造方法、記録物



(57) Abstract: An ink-jet recording medium for a pigment ink having a support material and, provided thereon, at least one ink-receiving layer, characterized in that at least one of the ink-receiving layers comprises particles of a copolymer consisting of (A) styrene and/or methyl methacrylate and (B) another copolymerizable monomer and having a glass transition temperature of 80°C or higher, which particles have a weight average particle diameter of 50 to 500 nm. The ink-jet recording medium for a

pigment ink is excellent in the resistance to yellowing, ink-absorbing property, coloring density and water resistance and exhibits glossy feeling.

[続葉有]

WO 03/008199 A1



---

(57) 要約:

支持体上に少なくとも1層のインク受容層を設けてなる顔料インク用インクジェット記録媒体において、インク受容層の少なくとも1層が、(A)スチレン及び／又はメチルメタクリレートと(B)他の共重合可能なモノマーとからなるガラス転移点が80℃以上の共重合体の重量平均粒子径が50～500nmである粒子から形成される層である顔料インク用インクジェット記録媒体。

このような本発明によれば、優れた耐黄変性、インク吸収性、発色濃度、耐水性を示す光沢感のある顔料インク用インクジェット記録媒体を提供することが可能となる。

## 明 細 書

顔料インク用インクジェット記録媒体及びその製造方法、記録物

## 技術分野

本発明は、顔料インクにより文字及び／又は画像を記録される、顔料インク用インクジェット記録媒体及びその製造方法に関する。特に光沢ムラのない記録物の提供が可能で、安価に製造できる顔料インク用インクジェット記録媒体及びその製造方法に関する。

## 背景技術

インクジェット記録方式は、インクの微小液滴を種々の作動原理により飛翔させて紙等の記録シートに付着させ、画像・文字等の記録を行うものである。該記録方式は、高速、低騒音、多色化が容易、記録パターンの融通性が大きい、現像及び定着が不要等の特徴があり、漢字を含め各種図形及びカラー画像等の記録装置として、種々の用途において急速に普及している。さらに多色インクジェット方式により形成される画像は、解像度及び色再現範囲の拡大により、製版方式による多色印刷やカラー写真方式による印画に比較して遜色ない記録を得ることが可能であり、作成部数が少なくて済む用途では写真技術によるものよりも安価であることからフルカラー画像記録分野にまで広く応用されつつある。

さらに、インクジェット方式を利用したプリンターやプロッターは、市場からの更なる画像の品質向上に対する要求のために、高解像度化、色再現範囲の拡大が図られており、これにはインク用の紙面積当たりの最大吐出量を多

くすることで対応している。従って、吐出量に見合ったインク受容容量の増大が該記録シートの重要な技術課題となっており、高インク受容容量の確保や発色性の良好な塗層の塗工が不可欠となっている。加えて、光沢、剛直、色相等の外観も銀塩写真や印刷用紙に類似することが要望され、従来からある上質紙や塗工紙のインクジェット記録シートではこれらの要望に応えられなくなっている。

インク吐出量の増大に伴い、インク吸収性が記録シートに要求される重要な特性となるため、該吸収性を確保するために、支持体上に空隙量の大きいポーラスな塗層を設ける必要がある。そこで、多量の無機粒子と少量のバインダーからなる塗工組成物を支持体上に塗工し、インク受容層を形成させる方法が一般に試みられている。これは、無機粒子を結着させるためのバインダーが少量であるため、無機粒子間に空隙が形成され、インク吸収性が確保できるものである。

このような記録シート方式の技術進歩により、写真に匹敵する様な画質を得ることも可能となってきたが、写真と比較して耐光性や耐ガス性、耐黄変性に問題があった。いずれも長期保存された場合の変色である。なお、耐光性とは光に暴露されても、また耐ガス性とは空気中に含まれるオゾン、 $\text{NO}_x$ 、 $\text{SO}_x$ などのガスに暴露されても印刷画像が退色しない性能であり、耐黄変性とは紙面が黄色く変色しないという性能である。

記録シートでは一般的に無機粒子としてはシリカとアルミナが好ましく使用されているが、該これらの無機粒子の表面活性が高いために、触媒的に作用して、インク染料の分解が促進されて印刷画像が退色したり、記録紙中のカチオン性ポリマーの変質が促進されて紙面が黄変すると考えられている。

また、特に写真調の光沢感を実現するために、表面光沢を有するイ

ンクジェット記録媒体が用いられるようになってきている。このインクジェット記録媒体は、一般に、紙等のシート状支持体の片面に、コロイダルシリカ、気相法シリカ、アルミナ水和物、 $\gamma$ 型酸化アルミニウム等の無機微粒子を主成分とする、いわゆる空隙型のインク受容層を設けた構成となっており、高い表面光沢を付与するために、カレンダー処理等により、表面光沢仕上げがなされている。

しかし、上記のような構成のインクジェット記録媒体を高線圧下でカレンダー処理すると、インク受容層の空隙が破壊され、インク吸収容量が低下するという問題があった。前記インクジェット記録媒体には、高画質のカラー画像を形成するため、多量のインクが打ち込まれることが多く、インク吸収容量の低下は避けなければならない。このため、カレンダー処理は、必要なインク吸収容量が確保されるような緩やかな条件で行わざるを得ず、インク吸収性と高光沢とを両立させることが難しいのが実状である。

インク吸収性及び表面光沢がいずれも高いレベルにあって、銀塩写真に匹敵する高画質、高品位のフルカラー画像の出力が可能であり、且つ比較的安価に製造できるインクジェット記録媒体は未だ提供されていない。

一方、インクジェット記録用のインクは、用いる色材種の違いにより、染料インクと顔料インクとに大別でき、色再現性や水への溶解性等に優れる等の理由により、現在は染料インクが主流となっているが、インクジェット記録技術のデジタル写真サービスや商業用印刷用途等への拡大に伴い、記録画像の堅牢性（耐光性、耐ガス性、耐水性等）が近年ますます重要視されるようになっており、染料イ

シクに比して画像堅牢性（保存性）に優れる顔料インクも用いられるようになってきている。このような特長を有する顔料インクを用いて、前記インクジェット記録媒体に印刷を行えば、画質のみならず、画像堅牢性にも優れた理想的な記録物が得られることが期待されている。

例えば特開平6-313141号公報には着色された乳化重合粒子と種々の水溶性材料からなる水性インキ組成物が、特開平9-151342号公報には有機顔料をアニオン性有機高分子化合物で被覆したマイクロカプセル化顔料含有記録液が、特開平10-95946号公報には顔料の分散剤としてポリオキシエチレンアリルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアリルナフチルエーテル系化合物、芳香族スチレン酸塩系化合物を用いる顔料インクがそれぞれ開示されている。これら顔料インクは染料インクに比較して耐光性・耐水性に優れている。しかしながら、紙面の耐黄変性は記録媒体自体の問題であり、インク種によって改良されるものではない。

特開2000-127613号公報には、顔料定着層と溶媒吸収層からなり、溶媒吸収層が無機多孔質材料、顔料定着層がアルミナ水和物からなる顔料インク用インクジェット記録媒体が開示されており、また特開2000-158803号公報には、平均粒子径 $1\mu\text{m}$ 以上の熱可塑性樹脂層を有する顔料インク用インクジェット記録シートが開示されている。しかし耐黄変性や光沢感が未だ不十分であるのが現状である。

また、このような従来の顔料インク用インクジェット記録媒体では、印刷部分と非印刷部分とで光沢差が生じたり、印刷部分でも顔料の付着量が異なる部分間で光沢感が異なる現象、いわゆる光沢ムラが発生するという問題があった。

### 発明が解決しようとする課題

本発明の目的は、上記各種問題点を解決するために、優れた耐黄変性、インク吸収性、発色濃度、耐水性、光沢感を示し、顔料インクを使用しても光沢ムラを起こさない顔料インク用インクジェット記録媒体を提供すること、及び該記録媒体の製造方法を提供することにある。

### 課題を解決するための手段

本発明者らは、上記の問題を解決すべく、鋭意検討した結果、特定の粒子径を有する特定の共重合体粒子から形成される層を有する記録媒体が、顔料インク用インクジェット記録媒体として、優れた耐黄変性、耐光性、インク吸収性、発色濃度及び耐水性を示し、さらに光沢感にも優れることを見出し、本発明を完成するに至った。本発明に使用される共重合体粒子は、粒子同士の表面がわずかに融着して粒子間空隙と表面強度を両立することができるため、従来技術の無機粒子と同様な空隙を形成することができ、共重合体粒子のみでもインク吸収性に優れるものである。また無機粒子のような高表面活性を持たないため、紙面の耐黄変性が優れたものとなる。

すなわち、本発明に係る顔料インク用インクジェット記録媒体は、

支持体上に少なくとも1層のインク受容層を設けてなる顔料インク用インクジェット記録媒体において、インク受容層の少なくとも1層が、(A)スチレン及び／又はメチルメタクリレートと(B)他の共重合可能なモノマーとからなるガラス転移点が80℃以上の共重合体の重量平均粒子径が50～500nmである粒子から形成される層であることを特徴としている。

前記重合体粒子が、重量平均粒子径 $D_w$ と数平均粒子径 $D_n$ の比( $D_w$

／Dn)で1.0～2.0の範囲の粒子径分布を有することが好ましい。

上記共重合体粒子から形成される層が最表層であることが好ましい。

インク受容層が2層以上からなり、インク受容層の最表層に隣接する層が多孔性無機粒子を主成分とする層であることが好ましい。

最表層が、キャストコーティング法又はカレンダー処理法により光沢化されていることが好ましい。

また、本発明に係る顔料インク用インクジェット記録媒体の一態様例としては、

支持体上に、無機粒子を含有するインク受容層を有するインクジェット記録媒体において、

前記インク受容層上に、共重合体粒子及びカチオン性凝集剤を含有し、無数の該共重合体粒子が粒子間空隙を有するように融着されている多孔質インク受容層が設けられてなり、

前記共重合体粒子が、(A)スチレン及び／又はメチルメタクリレートと、(B)該スチレン及び／又は該メチルメタクリレートと共重合可能な他のモノマーとの共重合体からなり、ガラス転移温度が80℃以上、重量平均粒子径が50～500nmであることを特徴としている。

また、本発明に係る顔料インク用インク記録媒体の別の一態様例として、支持体の両面それぞれに、無機粒子を含有するインク受容層を有するインクジェット記録媒体において、

少なくとも一方のインク受容層上に、共重合体粒子及びカチオン性凝集剤を含有し、無数の該共重合体粒子が粒子間空隙を有するように融着されている多孔質インク受容層が設けられてなり、

前記共重合体粒子が、(A)スチレン及び／又はメチルメタクリレートと、(B)



該スチレン及び／又は該メチルメタクリレートと共重合可能な他のモノマーとの共重合体からなり、ガラス転移温度が80℃以上、重量平均粒子径が50～500nmであることを特徴としている。

上記態様例では、前記共重合体粒子が、前記多孔質インク受容層中に70～99重量％含有されていることが好ましい。

前記カチオン性凝集剤が、ポリアミドポリアミン及び／又はポリアミドポリアミンのエピクロルヒドリン変性体であることが好ましい。

前記カチオン性凝集剤が、前記多孔質インク受容層中に0.01～10重量％含有されていることが好ましい。

前記多孔質インク受容層が、前記共重合体粒子及び前記カチオン性凝集剤を含有する塗被組成物を前記インク受容層上に塗布して塗被層を形成し、該塗被層を乾燥後、熱カレンダー処理することにより得られたものであることが好ましい。

本発明に係る顔料インク用インクジェット記録媒体の製造方法は、支持体上又は他のインク受容層を設けた支持体の該インク受容層上に、(A)スチレン及び／又はメチルメタクリレートと(B)他の共重合可能なモノマーとからなるガラス転移点が80℃以上の共重合体の重量平均粒子径が50～500nmである粒子を含有させた塗工液を塗布し、塗工面を湿潤状態又は乾燥状態で鏡面ロールと圧接させ、平滑にすることを特徴としている。

支持体上に無機粒子を含有する塗被組成物を塗布し、乾燥させて前記インク受容層を形成する工程と、

また、本発明に係る顔料インク用インクジェット記録媒体の製造方法は、

該インク受容層上に、(A)スチレン及び／又はメチルメタクリレートと(B)他の共重合可能なモノマーとからなるガラス転移点が80℃以上の共重合体の

重量平均粒子径が50～500nmである粒子及び前記カチオン性凝集剤を含有する塗工組成物を塗布して塗工層を形成し、該塗工層を乾燥後、熱カレンダー処理して多孔質インク受容層を形成する工程とを備えることを特徴としている。

本発明に係る記録物は、上記記載の顔料インク用インクジェット記録媒体に、顔料インクにより文字及び／又は画像を記録されたものである。

#### 図面の簡単な説明

図1・・・本発明に係る顔料インク用インクジェット記録媒体の一態様の概略断面図を示す。

図2・・・本発明に係る顔料インク用インクジェット記録媒体の一態様の概略断面図を示す。

図3・・・本発明に係る顔料インク用インクジェット記録媒体の一態様の概略断面図を示す。

#### 発明を実施するための最良の形態

本発明の顔料インク用インクジェット記録媒体は、支持体上に少なくとも1層のインク受容層が設けられているものであって、インク受容層の少なくとも1層に、(A)スチレン及び／又はメチルメタクリレートと(B)他の共重合可能なモノマーとからなるガラス転移点が80℃以上の共重合体の重量平均粒子径が50～500nmである共重合体粒子から形成される層を使用するものである。

以下、詳細に説明する。

### 〔支持体〕

本発明において、支持体としては、従来からインクジェット用記録媒体に用いられる支持体、例えば、普通紙、アート紙、コート紙、キャストコート紙、樹脂被覆紙、樹脂含浸紙、非塗工紙、塗工紙等の紙支持体、両面又は片面をポリエチレン及び／又はチタン等の白色顔料を練り込んだポリエチレン等のポリオレフィンで被覆した紙支持体、プラスチック支持体、不織布、布、織物、金属フィルム、金属板、及びこれらを貼り合わせた複合支持体を用いることができる。

プラスチック支持体としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、トリアセチルセルロース、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリイミド、ポリカーボネート、セロファン、ポリナイロン等のプラスチックシート、フィルム等が好ましく使用される。これらのプラスチック支持体は透明なもの、半透明なもの、及び不透明なものを用途に応じて適宜使い分けることができる。

また支持体には白色のプラスチックフィルムを用いることも好ましい。白色のプラスチック支持体としては、少量の硫酸バリウム、酸化チタン、酸化亜鉛などの白色顔料をプラスチックに含有させたものや、微細な空隙を多数設けて不透明性を付与した発泡プラスチック支持体、及び白色顔料（酸化チタン、硫酸バリウム）を有する層を設けた支持体を用いることができる。

本発明において、支持体は、とくに形状が限定されるものではなく、通常用いられるフィルム状、シート状、板状等の他に、飲料缶のような円柱状、CDやCD-R等の円盤状、その他複雑な形状を有するものも支持体として使用できる。

## [インク受容層]

## 共重合体粒子

インク受容層の少なくとも1層に使用される上記共重合体粒子は、(A)スチレン及び／又はメチルメタクリレートと(B)他の共重合可能なモノマーとを共重合して得られるガラス転移点が80℃以上のものである。

共重合体粒子を構成するモノマー(B)としては、以下のようなものを例示することができる。

アクリル酸エステル類；メチルアクリレート、エチルアクリレート、イソプロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、n-アミルアクリレート、イソアミルアクリレート、n-ヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、オクチルアクリレート、デシルアクリレート、ドデシルアクリレート、オクタデシルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、フェニルアクリレート、ベンジルアクリレートのようなアクリル酸の炭素原子数1乃至12のアルキルエステル、

メタクリル酸エステル類；エチルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、n-アミルメタクリレート、イソアミルメタクリレート、n-ヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、オクチルメタクリレート、デシルメタクリレート、ドデシルメタクリレート、オクタデシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、フェニルメタクリレート、ベンジルメタクリレートのようなメタクリル酸の炭素原子数1乃至12のアルキルエステル、

不飽和カルボン酸類；アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、無水アクリル酸、無水メタクリル酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水フマル酸等、

水酸基含有ビニル化合物類；2-ヒドロキシエチルアクリレート、3-ヒドロキ

シプロピルアクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート等、

芳香族ビニル化合物類；2-メチルスチレン、*t*-ブチルスチレン、クロルスチレン、ビニルアニソール、ビニルナフタレン、ジビニルベンゼン等、不飽和アミド類；アクリルアミド、メタクリルアミド、*N*-イソプロピルアクリルアミド、*N,N*-ジメチルアクリルアミド、*N,N*-ジメチルメタクリルアミド、*N,N*-ジエチルアクリルアミド、*N,N*-ジエチルメタクリルアミド、*N*-メチロールメタクリルアミド、*N*-メチロールアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、マレイン酸アミド等、

アミノアルキルアクリレート又はアミノアルキルメタクリレート類、又はこれらのハロゲン化メチル、ハロゲン化エチル、ハロゲン化ベンジル等による4級塩化物；*N,N*-ジメチルアミノエチルアクリレート、*N,N*-ジメチルアミノエチルメタクリレート、*N,N*-ジメチルアミノプロピルアクリレート、*N,N*-ジメチルアミノプロピルメタクリレート、*N,N*-*t*-ブチルアミノエチルアクリレート、*N,N*-*t*-ブチルアミノエチルメタクリレート、*N,N*-モノメチルアミノエチルアクリレート、*N,N*-モノメチルアミノエチルメタクリレート等、又はこれらのハロゲン化メチル、ハロゲン化エチル、ハロゲン化ベンジル等による4級塩化物

*N*-アミノアルキルアクリルアミド又は*N*-アミノアルキルメタクリルアミド類、又はこれらのハロゲン化メチル、ハロゲン化エチル、ハロゲン化ベンジル等による4級塩化物；*N,N*-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、*N,N*-ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド、*N,N*-ジメチルアミノエチルアクリルアミド、*N,N*-ジメチルアミノエチルメタクリルアミド等、又はこれらのハロゲン化メチル、ハロゲン化エチル、ハロゲン化ベンジル等による4級塩化物、

ビニルエステル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等、ハロゲン化ビニリ

デン類；塩化ビニリデン、フッ化ビニリデン等、ジアクリレート類：ポリエチレングリコールジアクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート等、

ジメタクリレート類；エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、ポリプロピレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、1, 3-ブチレングリコールジメタクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート等、

その他；トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールメタントリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、アリルメタアクリレート、ジシクロペンテニルアクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチルアクリレート等、塩化ビニル、ビニルエーテル、ビニルケトン、ビニルアミド、クロロプレン、エチレン、プロピレン、イソプレン、ブタジエン、ビニルピロリドン、2-メトキシエチルアクリレート、2-エトキシエチルアクリレート、グリシジルアクリレート、グリシジルメタアクリレート、アリルグリシジルエーテル、アクリロニトリル、メタアクリロニトリル、イソプロペニル- $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベンジルイソシアネート、アリルメルカプタン等、

これら他のモノマーは1種のみでもよく、また2種以上併用することができる。これらモノマーとしてとくに好適なものは、メチルアクリレート、エチルアクリレート、*n*-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、エチルメタクリレート、*n*-ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレートなどのアクリル酸又はメタクリル酸のアルキルエステル又

はヒドロキシアルキルエステルである。

本発明で使用される上記共重合体としては、ガラス転移温度が80℃以上、好ましくは90～300℃、一層好ましくは90～200℃のものが使用される。ガラス転移温度が上記温度より低いとインク受容層における共重合体粒子の変形が顕著となり、微細な粒子間空隙が減少し、インク吸収性が低下する場合がある。また共重合体粒子のガラス転移温度が低い場合には、低温で乾燥する必要が生じるため、生産効率が低下し、さらには表面の平滑性低下により光沢感の減少が生じる。共重合体のガラス転移温度は、(B)成分モノマーの種類によって異なるが、(A)成分モノマーと(B)成分モノマーの共重合割合によって調整することができる。なお、本願におけるガラス転移温度は、JIS K 7121に基づきDSC曲線から求めることができる。

共重合体の重量平均分子量10000以上、とくに60000～2百万、より好ましくは10万～百万のものを使用するのが好ましい。すなわち重量平均分子量が小さすぎる共重合体粒子を使用した場合には、共重合体粒子の変形が起こりやすく粒子間空隙が減少し、インク吸収性が低下する場合がある。このような分子量の共重合体は、重合条件、例えば開始剤の種類及びその使用量、分子量調整剤の使用量、重合温度などを適当に調節することによって得ることができる。

本発明において使用される共重合体粒子の粒子径は重要である。共重合体粒子としては、重量平均粒子径で50nm～500nm、好ましくは50nm～400nm、より好ましくは50nm～300nmのものが使用される。平均粒子径が50nm未満のものを使用すると、粒子間空隙が不足して顔料インク吸収性が不十分となり、乾燥性や画質が低下するという問題がある。また平均粒子径が前記範囲より大きくなると、顔料インク中の顔料粒子が共重合体粒

子の隙間に落ち込み発色濃度が低下したり、記録媒体表面が回折現象により虹色に輝いたりする。

なお、このような共重合体粒子を使用すると、顔料インクが吸収され、インク受容層表面に顔料からなる層が形成され印字されるものと思料されている。

共重合体粒子においてはまた、粒子径分布もインク吸収性に影響を与える要因となる。この粒子径分布は重量平均粒子径  $D_w$  と数平均粒子径  $D_n$  の比 ( $D_w/D_n$ ) で表すことができる。本発明における共重合体粒子の粒子径分布としては、 $D_w/D_n$  が 1.0～2.0 であることが好ましく、より好ましくは 1.0～1.5、さらに好ましくは 1.0～1.3 である。全ての粒子が同一粒子径の場合に  $D_w/D_n$  は 1.0 であり、1.0 未満は有り得ない。また  $D_w/D_n$  が 2.0 を越える場合には、大きな粒子と小さな粒子の混在が顕著となり、大きな粒子の粒子間に小さな粒子が入り込むため、粒子間空隙が不足し、インク吸収性が不十分となる場合がある。

粒子径は、電子顕微鏡による観察、あるいは光散乱法により測定することができる。例えば光散乱法では、レーザー粒径解析システム LPA-3000/3100 (大塚電子株式会社)、レーザー回折式粒度分布測定装置 SALD-2000A (島津製作所) 等で測定することができる。

#### 共重合体粒子の製造方法

本発明において使用される共重合体粒子は、公知の乳化重合法で直接調製するか、あるいは他の重合法で製造した共重合体を機械乳化法に基づき液媒体に微分散させることにより製造することができる。例えば乳化重合法では、分散剤と開始剤の存在下で、各種モノマーを一括で仕込み重合する方法あるいはモノマーを連続的に供給しながら重合する方法がある。その際の重合は通常 30～90℃ の温度範囲で行われ、一般的にエマルション



と呼ばれる実質的に共重合体粒子の水分散体が得られる。乳化重合法によって得られる共重合体粒子の水分散体は、少量の分散剤で非常に安定で、且つ粒子径の非常に小さいものが容易に得られるという点で優れている。

ここで好ましく使用される分散剤としては、カチオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、カチオン性水溶性ポリマー、ノニオン性水溶性ポリマー、アニオン性水溶性ポリマーなどが挙げられ、これらの1種、又は2種以上を選択することができる。以下、これらについて詳しく説明する。

カチオン性界面活性剤の具体例としては、例えば、ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド、ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド、セチルトリメチルアンモニウムクロライド、ジステアリルジメチルアンモニウムクロライド、アルキルベンジルジメチルアンモニウムクロライド、ラウリルベタイン、ステアリルベタイン、ラウリルジメチルアミノオキサイド、ラウリルカルボキシメチルヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタイン、ココナットアミンアセテート、ステアリルアミンアセテート、アルキルアミングアニジンポリオキシエタノール、アルキルピコリニウムクロライド等が挙げられ、これらの1種、又は2種以上を選択することができる。

ノニオン性界面活性剤の具体例としては、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、オキシエチレン・オキシプロピレンブロックコポリマー、 $\epsilon$ -オクチルフェノキシエチルポリエトキシエタノール、ノニルフェノキシエチルポリエトキシエタノール等が挙げられ、これらの1種、又は2種以上を選択することができる。

アニオン系界面活性剤の具体例としては、例えば、ドデシルベンゼンスルホ

ン酸ナトリウム、ラウリル硫酸ナトリウム、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム、アルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム、ステアリン酸ナトリウム、オレイン酸カリウム、ナトリウムジオクチルスルホサクシネート、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸ナトリウム、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム、ステアリン酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、*t*-オクチルフェノキシエトキシポリエトキシエチル硫酸ナトリウム塩等が挙げられ、これらの1種、又は2種以上を選択することができる。

カチオン系水溶性ポリマーとしては、カチオン化ポリビニルアルコール、カチオン化澱粉、カチオン化ポリアクリルアミド、カチオン化ポリメタクリルアミド、ポリアミドポリウレア、ポリエチレンイミン、アリルアミン又はその塩の共重合体、エピクロルヒドリン-ジアルキルアミン付加重合体、ジアリルアルキルアミン又はその塩の重合体、ジアリルジアルキルアンモニウム塩の重合体、ジアリルアミン又はその塩と二酸化イオウ共重合体、ジアリルジアルキルアンモニウム塩-二酸化イオウ共重合体、ジアリルジアルキルアンモニウム塩とジアリルアミン又はその塩もしくは誘導体との共重合体、ジアリルジアルキルアンモニウム塩-アクリルアミド共重合体、アミン-カルボン酸共重合体、ジアルキルアミノエチル(メタ)アクリレートの重合体が挙げられ、これらの1種、又は2種以上を選択することができる。

上記ジアルキルアミノエチル(メタ)アクリレートの重合体としては、例えば、N,N-ジメチルアミノエチルアクリレート、N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、N,N-ジメチルアミノプロピルアクリレート、N,N-ジメチルアミノプロピルメタクリレート、N,N-*t*-ブチルアミノエチルアクリレート、N,N-*t*-ブチルアミノエチルメタ

クリレート、N,N-モノメチルアミノエチルアクリレート、N,N-モノメチルアミノエチルメタクリレート等のアミノアルキルアクリレート又はアミノアルキルメタクリレート類；N,N-ジメチルアクリルアミド、N,N-ジメチルメタクリルアミド、N,N-ジエチルアクリルアミド、N,N-ジエチルメタクリルアミド、N,N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、N,N-ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド、N,N-ジメチルアミノエチルアクリルアミド、N,N-ジメチルアミノエチルメタクリルアミド、N-イソプロピルアクリルアミド等のN-アミノアルキルアクリルアミド又はN-アミノアルキルメタクリルアミド類；及び／又は、これらのハロゲン化メチル、ハロゲン化エチル、ハロゲン化ベンジル等で4級塩化されたモノマーの単独重合体、又は共重合体が挙げられる。

ノニオン系水溶性ポリマーとしては、ポリビニルアルコール又はその誘導体；酸化澱粉、エーテル化澱粉、リン酸エステル化澱粉等の澱粉誘導体；ポリビニルピロリドン又は酢酸ビニルを共重合させたポリビニルピロリドン等のポリビニルピロリドン誘導体；その誘導体カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース等のセルロース誘導体；ポリアクリルアミド又はその誘導体；ポリメタクリルアミド又はその誘導体；ゼラチン、カゼイン等が挙げられ、これらの1種、又は2種以上を選択することができる。

また、アニオン性水溶性ポリマーとしては、ポリアルギン酸及びその金属塩、カルボキシメチルセルロース及びその金属塩、ポリアクリル酸及びその金属塩、ポリアクリルアミドの部分加水分解物及びその金属塩、マレイン酸共重合物、リグニンスルホン酸及びその金属塩及びそれらの誘導体、オキシ有機酸及びその金属塩、アルキルアリルスルホン酸及びその金属塩、ポリオキシアルキルアリルエーテル、ポリオール複合体、高級多価アルコールスルホン酸及びその金属塩、ゼラチン・ニカワ等の水溶性蛋白質及びその金属塩及びそれ

らの誘導体等が挙げられ、これらの1種、又は2種以上を選択することができる。

分散剤の使用量は特に制限されないが、通常、共重合させるモノマーの全重量を基準として0.02~20重量%、より好ましくは0.02~10重量%、最も好ましくは0.02~5重量%である。

共重合に使用される開始剤としては、通常、ラジカル開始剤が使用でき、例えば、過酸化水素；過硫酸アンモニウムや過硫酸カリウム等の過硫酸塩；クメンハイドロパーオキシド、*t*-ブチルハイドロパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、ラウロイルパーオキシド等の有機過酸化物；アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2-アミノプロパン)二塩酸塩、2,2'-アゾビス[2-(*N*-フェニルアミノ)プロパン]二塩酸塩、2,2'-アゾビス{2-[*N*-(4-クロロフェニル)アミノ]プロパン}二塩酸塩、2,2'-アゾビス{2-[*N*-(4-ヒドロキシフェニル)アミノ]プロパン}二塩酸塩、2,2'-アゾビス[2-(*N*-ベンジルアミノ)プロパン]二塩酸塩、2,2'-アゾビス[2-(*N*-アリルアミノ)プロパン]二塩酸塩、2,2'-アゾビス{2-[*N*-(2-ヒドロキシエチル)アミノ]プロパン}二塩酸塩、2,2'-アゾビス{2-メチル-*N*-[1,1-ビス(ヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシエチル]プロピオンアミド}、2,2'-アゾビス{2-メチル-*N*-[1,1-ビス(ヒドロキシメチル)エチル]プロピオンアミド}、2,2'-アゾビス[2-メチル-*N*-(2-ヒドロキシエチル)プロピオンアミド]、2,2'-アゾビス(イソブチルアミド)二水和物、等のアゾ化合物；あるいはこれらと鉄イオン等の金属イオン及びナトリウムスルホキシレート、ホルムアルデヒド、ピロ亜硫酸ソーダ、亜硫酸水素ナトリウム、L-アスコルビン酸、ロンガリット等の還元剤との組み合わせによるレドックス開始剤等が

挙げられ、これらの1種、又は2種以上を選択することができる。

一般的な開始剤の使用量は、共重合させるモノマーの全重量を基準として0.01～20重量%である。

また、必要に応じてt-ドデシルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン等のメルカプタン類、アリルスルホン酸、メタアリルスルホン酸及びこれ等のソーダ塩等のアリル化合物などを分子量調節剤として使用することも可能である。

さらに、必要に応じてpH調整剤として、硫酸、塩酸、硝酸、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、硫酸マグネシウム、硫酸カリウム、硫酸アルミニウム、酢酸ナトリウム、酢酸マグネシウム、酢酸カリウム、アンモニア、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン、モノエタノールアミン等を使用することも可能である。

#### インク受容層の構成

本発明における顔料インク用インクジェット記録媒体は、前記支持体表面に、上述の共重合体粒子から形成されるインク受容層を少なくとも1層有するものである。このようなインク受容層としては、共重合体粒子のみから形成されるものであってもよく、またこの共重合体粒子にバインダーや無機粒子などの他成分を配合したものから形成されるものでもよい。

一般には上記インク受容層形成成分における共重合体粒子の含有量は、20～99重量%が好ましく、より好ましくは50～99重量%、さらに好ましくは、70～99重量%である。共重合体粒子に使用割合が20重量%未満では、インク受容層における空隙が減少してインク吸収性が低下する場合がある。

本発明の特定の共重合体粒子は従来の無機粒子と同様な空隙を形成することができる。無機粒子の場合には、表面強度を維持するために粒子同士を結着させるバインダーが必須であるが、バインダーは粒子間空隙を埋め

て空隙率を低下させ、インク吸収性を悪化させることになる。これに対し、本発明の共重合体粒子は無機粒子と異なり、粒子同士の表面がわずかに融着して粒子間空隙と表面強度を両立することができるため、共重合体粒子のみ、つまりはインク受容層を形成する成分中における共重合体粒子の含有量が100重量%であっても、優れたインク吸収性と表面強度を維持でき、さらに表面強度を向上させる場合においても低バインダー量で効果が発現するという点で、無機粒子と大きく異なる特徴を有する。

また、本発明における共重合体粒子を使用して、光沢を付与した記録シートを得る場合には、表面に存在する共重合体粒子が一部変形して表面の平滑性が向上するため、従来から一般に行われているインク吸収層上に光沢付与層を塗工するような多層構造を形成させずとも、単層あるいは現状より少ない層構造でインク吸収性と光沢を両立することもできるため、生産性向上という点においても優れた特徴を有している。

インク受容層には、表面強度や光沢を向上させる目的で、共重合体粒子とともにバインダーを使用することができる。バインダーとしては、バインダー機能を有するポリマー、例えば、水溶性ポリマーや、水不溶性ポリマーの水分散体などが挙げられる。以下に詳しく述べる。

水溶性ポリマーとしては、カチオン系、ノニオン系、アニオン系などの各種水溶性ポリマーを挙げることができる。より具体的には、カチオン系水溶性ポリマーとして、カチオン化ポリビニルアルコール、カチオン化澱粉、カチオン化ポリアクリルアミド、カチオン化ポリメタクリルアミド、ポリアミドポリウレア、ポリエチレンイミン、アリアルミン又はその塩の共重合体、エピクロルヒドリンージアルキルアミン付加重合体、ジアリアルキルアミン又はその塩の重合体、ジアリアルキルアンモニウム塩の重合体、ジアリアルミン又はその塩と二酸化イ

オウ共重合体、ジアリルジアルキルアンモニウム塩-二酸化イオウ共重合体、ジアリルジアルキルアンモニウム塩とジアリルアミン又はその塩もしくは誘導体との共重合体、ジアルキルアミノエチルアクリレート4級塩の重合体、ジアルキルアミノエチルメタクリレート4級塩の重合体、ジアリルジアルキルアンモニウム塩-アクリルアミド共重合体、アミン-カルボン酸共重合体等を挙げることができる。

またノニオン系水溶性ポリマーとしては、ポリビニルアルコール又はその誘導体；酸化澱粉、エーテル化澱粉、リン酸エステル化澱粉等の澱粉誘導体；ポリビニルピロリドン又は酢酸ビニルを共重合させたポリビニルピロリドン等のポリビニルピロリドン誘導体；その誘導体カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース等のセルロース誘導体；ポリアクリルアミド又はその誘導体；ポリメタクリルアミド又はその誘導体；ゼラチン、カゼイン等が挙げられる。

アニオン系水溶性ポリマーとして、ポリアルギン酸及びその金属塩、カルボキシメチルセルロース及びその金属塩、ポリアクリル酸及びその金属塩、ポリアクリルアミドの部分加水分解物及びその金属塩、マレイン酸共重合物、リグニンスルホン酸及びその金属塩及びそれらの誘導体、オキシ有機酸及びその金属塩、アルキルアリルスルホン酸及びその金属塩、ポリオキシアルキルアリルエーテル、ポリオール複合体、高級多価アルコールスルホン酸及びその金属塩、ゼラチン・ニカワン等の水溶性蛋白質及びその金属塩及びそれらの誘導体等が挙げられる。

さらに水不溶性ポリマーの水分散体としては、例えば、アクリル系ポリマー（アクリル酸エステル及び／又はメタクリル酸エステルの重合体又は共重合体）、スチレン-アクリル系ポリマー（スチレンと、アクリル酸エステル及び／又はメタクリル酸エステルの共重合体）、MBR系ポリマー（メチルメタクリレート

ーブタジエン共重合体)、SBR系ポリマー(スチレンーブタジエン共重合体)、ウレタン系ポリマー、エポキシ系ポリマー、EVA系ポリマー(エチレンー酢酸ビニル共重合体)等の水分散体が挙げられる。

特に耐黄変性に優れるという特徴から、バインダーを使用する場合には、ポリビニルアルコール、カチオン化ポリビニルアルコール、アクリル系ポリマー(アクリル酸エステル及び／又はメタクリル酸エステルの重合体又は共重合体)などの水分散体を使用することが好ましい。また水分散体を使用する場合には、水分散体を構成するポリマーとして、ガラス転移温度が40℃以下のものを使用することが好ましい。

これらのバインダー機能を有するポリマーの使用量は、共重合体粒子100重量部に対して、また無機粒子を含有する場合には共重合体粒子と無機粒子の合計100重量部に対して、0～30重量部が好ましく、より好ましくは0～15重量部、さらに好ましくは0～10重量部である。バインダー量が多すぎる場合には、共重合体粒子間空隙をバインダーが埋めて、インク吸収性が低下する場合がある。

本発明の共重合体粒子は、実質的に無機粒子を含有していなくてもインク吸収性に優れるため、必ずしも無機粒子を併用する必要はないが、所望に応じ無機粒子を併用することも可能である。併用可能な無機粒子としては、具体的には、例えば、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、カオリン、クレー、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、水酸化亜鉛、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、ハイドロタルサイト、珪酸アルミニウム、ケイソウ土、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、合成非晶質シリカ、コロイダルシリカ、アルミナ、コロイダルアルミナ、擬ベーマイト、水酸化アルミニウム、リトボン、ゼオライト、水酸化マグネシウム等が挙げられる。こ



れらの中では、高い空隙率を得てインク吸収性を向上させるためには、シリカやアルミナなどの多孔性無機粒子を使用することが好ましく、とりわけ1次粒子径が100nm以下、とくに5～80nmの微粒子を使用することが好ましい。

インク受容層に共重合体粒子とともにこれらの無機粒子を使用する場合には、共重合体粒子100重量部に対して、無機粒子1～300重量部、好ましくは1～190量部、より好ましくは1～120重量部、さらに好ましくは1～90重量部である。無機粒子の含有量が多くなりすぎると、耐光性、耐黄変性が低下する場合がある。

上記共重合体粒子から形成されるインク受容層にはまた、その他の各種添加剤、例えば帯電防止剤、酸化防止剤、乾燥紙力増強剤、湿潤紙力増強剤、耐水化剤、防腐剤、紫外線吸収剤、光安定化剤、蛍光増白剤、着色顔料、着色染料、浸透剤、発泡剤、離型剤、抑泡剤、消泡剤、流動性改良剤、増粘剤、顔料分散剤、カチオン性定着剤等を含んでいてもよい。

本発明の顔料インク用インクジェット記録媒体は、支持体上に1層以上のインク受容層を設けたものであって、上述の共重合体粒子から形成される層がその内の少なくとも1層を占めるものである。例えば、支持体上に上記共重合体粒子から形成される層のみを設けたインク受容層が単層構造のものや、支持体上に他のインク受容層を設け、その上層に上記共重合体粒子から形成される層（インク受容層）を設けたり、あるいは上記共重合体粒子から形成される層を設けた後に、その上層に別のインク受容層を設けたりした多層構造のものが挙げられる。いずれにしても本発明における記録媒体の好ましい構成例としては、上記共重合体粒子から形成される層が、インク受容層の最表層に使用されていることである。より好ましくは、最表層が上記共重合

体粒子から形成される層で、該最表面に隣接するインク受容層がシリカやアルミナ等の多孔質無機粒子を主成分とする層で構成されていることである。

本発明の共重合体粒子から形成される層は、通常、シート状支持体上に、坪量として通常  $1 \sim 300 \text{ g/m}^2$  の量で形成されていること望ましいが、特に制限されるものではない。

また上記最表層に隣接するインク受容層として好適なシリカやアルミナ等の多孔質無機粒子を主成分とする層としては、前記したような無機粒子 100 重量部に対し、バインダーを 3～40 重量部、好ましくは 5～30 重量部程度使用し、坪量  $1 \sim 300 \text{ g/m}^2$  の量で形成されていること望ましいが、特に制限されるものではない。

このような態様の具体例として、

支持体上に、無機粒子を含有するインク受容層を有するインクジェット記録媒体において、

前記インク受容層上に、共重合体粒子及びカチオン性凝集剤を含有し、無数の該共重合体粒子が粒子間空隙を有するように融着されている多孔質インク受容層が設けられてなり、

前記共重合体粒子が、(A)スチレン及び／又はメチルメタクリレートと、(B)該スチレン及び／又は該メチルメタクリレートと共重合可能な他のモノマーとの共重合体からなり、ガラス転移温度が  $80^\circ\text{C}$  以上、重量平均粒子径が  $50 \sim 500 \text{ nm}$  であるものがある(第1態様例)。

また、別の態様例としては、

支持体の両面それぞれに、無機粒子を含有するインク受容層を有するインクジェット記録媒体において、

少なくとも一方のインク受容層上に、共重合体粒子及びカチオン性凝集

剤を含有し、無数の該共重合体粒子が粒子間空隙を有するように融着されている多孔質インク受容層が設けられてなり、

前記共重合体粒子が、(A)スチレン及び／又はメチルメタクリレートと、(B)該スチレン及び／又は該メチルメタクリレートと共重合可能な他のモノマーとの共重合体からなり、ガラス転移温度が80℃以上、重量平均粒子径が50～500nmであるものである(第2態様例)。

以下、上記第1および2態様例について、図面を参照しながら説明する。

第1態様例のインクジェット記録媒体は、図1に示すように、支持体1の片面に、無機粒子を含有するインク受容層2を有し、該インク受容層2の上に、共重合体粒子及びカチオン性凝集剤を含有し、無数の該共重合体粒子が粒子間空隙を有するように融着されている多孔質インク受容層3を有する。

第2態様例のインクジェット記録媒体は、図2に示すように、支持体1の両面それぞれに、無機粒子を含有するインク受容層2、2を有し、該インク受容層2、2それぞれの上に、共重合体粒子及びカチオン性凝集剤を含有し、無数の該共重合体粒子が粒子間空隙を有するように融着されている多孔質インク受容層3、3を有する。また、第2態様例の顔料インク用インクジェット記録媒体は、少なくとも一方の前記インク受容層2上に、前記多孔質インク受容層3を有していればよく、図3に示すように、一方の前記インク受容層2上にのみ前記多孔質インク受容層3を設けてもよい。このような形態のインクジェット記録媒体は、例えば、図3の最下層のインク受容層2を宛名書き用とするはがき印刷に用いることができる。

また、前記多孔質インク受容層3は、前記共重合体粒子及び前記カチオン性凝集剤を含有し、無数の該共重合体粒子が粒子間空隙を有するよう

に融着されているものであればよく、その形成方法は前記実施形態に制限されない。

また、前記インク受容層2及び前記多孔質インク受容層3の厚み(単位面積当たりの乾燥重量)は、表裏面で統一させてもよく、それぞれ異ならせてもよい。

各支持体1としては、特に限定されず、この種のインクジェット記録媒体において支持体として通常用いられるものと同様のものを用いることができる。具体的には、前記したとおりである。

前記インク受容層2は、無機粒子を含有する、いわゆる空隙型のインク受容層である。該無機粒子としては、一般の塗工紙の製造に用いられる塗工用顔料を用いることができ、例えば、沈殿法、ゲル法、気相法等のシリカ系顔料の他、スメクタイト粘土、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、カオリン、白土、タルク、珪酸マグネシウム、珪酸カルシウム、酸化アルミニウム、アルミナ、擬ペーマイト等が挙げられ、これらの1種又は2種以上を用いることができる。これらのうち、特にシリカ系顔料、とりわけ沈殿法又はゲル法のシリカ系顔料を用いることが、インク吸収性、白色度の向上、不純物の混入防止の点で好ましい。

前記無機粒子の平均粒径は、一般の塗工紙の製造に用いられる範囲のものであればよいが、インク受容層の平滑性や画像解像性の向上等の観点から、好ましくは $0.05 \sim 15 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ である。

また、前記無機粒子のBETによる比表面積は、記録画像の発色性や解像性と耐ガス性等の保存性とのバランスの観点から、好ましくは $100 \sim 500 \text{ m}^2/\text{g}$ 、さらに好ましくは $200 \sim 400 \text{ m}^2/\text{g}$ である。

前記無機粒子の含有量は、前記インク受容層中、好ましくは40～90重

量%、さらに好ましくは50～80重量%である。含有量が40重量%未満では、インク吸収性が低下するおそれがあり、90重量%超では、インク受容層の塗膜強度が低下するおそれがある。

また、前記インク受容層2には、塗膜強度を高める観点から、バインダー樹脂を含有させることが好ましい。該バインダー樹脂としては、この種のインク受容層において通常用いられるものを用いることができ、例えば、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、酢酸ビニル、澱粉、カルボキシメチルセルロース等のセルロース誘導体、カゼイン、ゼラチン、スチレンーブタジエン共重合体等の共役ジエン系共重合体ラテックス、エチレンー酢酸ビニル共重合体等のビニル系共重合体ラテックス、アクリル酸及びメタクリル酸の重合体等のアクリル系共重合体ラテックス等が挙げられ、これらの1種又は2種以上を用いることができる。特にポリビニルアルコールを用いることが好ましい。バインダー樹脂の使用量は適宜調整すればよいが、塗膜強度とインク吸収性とのバランス等の観点から、前記無機粒子の総量の5～60重量%が好ましく、10～50重量%がさらに好ましい。

前記インク受容層2には、必要に応じ、帯電防止剤、紙力増強剤、耐水化剤、染料定着剤、蛍光増白剤、防かび剤、防腐剤、界面活性剤、増粘剤、流動性改良剤、pH調整剤、消泡剤、抑泡剤、保水剤、硬膜剤、着色染料、着色顔料、顔料分散剤、レベリング剤、紫外線吸収剤、光安定剤、消光剤、酸化防止剤等、この種のインク受容層に添加可能な各種添加剤の1種又は2種以上を含有させることができる。

前記インク受容層2の重量(塗布量)は、固形分換算で好ましくは10～40 g/m<sup>2</sup>、さらに好ましくは20～30 g/m<sup>2</sup>である。重量が10 g/m<sup>2</sup>未満では、インク吸収性、色材の発色性等の点で効果がなく、40 g/m<sup>2</sup>超では、インク

受容層の粉落ちが発生するおそれがある。前記インク受容層自体の厚みとしては、好ましくは $10\sim 40\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $20\sim 30\mu\text{m}$ である。

本実施形態に係る多孔質インク受容層3は、前記共重合体粒子及びカチオン性凝集剤を含有し、無数の該共重合体粒子が粒子間空隙を有するように融着されている多孔質インク受容層で、無数の該共重合体粒子は個々の形状を完全には失っておらず、粒子間空隙を有するように融着している。

該多孔質インク受容層は、優れた表面光沢と共にインク吸収能を有しており、その表面に打ち込まれたインクを前記インク受容層まで速やかに浸透させることができる。

共重合体粒子としては、前記したものが使用される。

本発明ではこのような共重合体粒子とともに、カチオン性凝集剤を含有する。このようにカチオン性凝集剤を含有していると、前記共重合体粒子のみ、あるいはこれに後述するバインダー樹脂や無機粒子を加えただけの組成では、塗布乾燥時の収縮が激しく表面のひび割れ等が発生したり、インク滴の落ち込みや凝集ムラが発生したり、ドットの真円性が確保し難かったりする等のおそれがあるところ、該カチオン性凝集剤を併用することにより、これらの弊害を防止することができる。

前記カチオン性凝集剤としては、1級～3級アミン化合物、1級～3級アミン塩、4級アンモニウム塩等の低分子化合物や、1級～3級アミノ基、1級～3級アミン塩基若しくは4級アンモニウム塩基を有するオリゴマー又はこれらの基を有するポリマー等が挙げられ、具体的には、ジアリルジメチルアンモニウムクロライドポリマー、エピハロヒドリンー2級アミンコポリマー、ジアリルジメチルアンモニウムクロライドー二酸化硫黄コポリマー、ジアリルジメチルアンモニウム

クロライドーアクリルアミドコポリマー、ジアリルメチルアンモニウム塩ポリマー、ジアリルアミン塩酸塩ー二酸化硫黄コポリマー、ジメチルメチルアミン塩酸塩コポリマー、ポリアリルアミン、ポリエチレンイミン、ポリエチレンイミン4級アンモニウム塩化合物、(メタ)アクリルアミドアルキルアンモニウム塩ポリマー、4級アンモニウム塩基を含むアイオネン、ジシアンジアミド・ホルマリン重縮合物、ジシアンジアミド・ジエチレントリアミン重縮合物、ポリアミドポリアミン、ポリアミドポリアミンのエピクロルヒドリン変性体等が挙げられ、これらの1種又は2種以上が用いられる。これらのうち、特にポリアミドポリアミン及び／又はポリアミドポリアミンのエピクロルヒドリン変性体を用いることが、インク吸収性の確保、ひび割れ防止の点で好ましい。

前記カチオン性凝集剤の含有量は、前記多孔質インク受容層中、好ましくは0.01～10重量%、さらに好ましくは0.01～5重量%である。含有量が0.01重量%未満では、前述した効果が十分に得られず、10重量%超では、塗工液の粘度が高くなり、均一な塗工ができなくなるおそれがある。

前記多孔質インク受容層3は、前記共重合体粒子を主成分としているので、特に他の添加剤を含有させなくても一定の塗膜強度を有しているが、塗膜強度を高め、ひび割れ防止に万全を期す観点から、バインダー樹脂を含有させることもできる。該バインダー樹脂としては、前記インク受容層に用いられるものと同様のものを用いることができる。特に、ポリビニルアルコール又は変性ポリビニルアルコールを用いることが、変色やひび割れ防止の点で好ましい。該バインダー樹脂の含有量は適宜調整すればよいが、塗膜強度とインク吸収性とのバランスの観点から、前記共重合体粒子の総量の1～30重量%が好ましく、1～15重量%がさらに好ましい。

また、前記多孔質インク受容層3には、インク吸収性をさらに高める観点か

ら、無機粒子を含有させることもできる。該無機粒子としては、前記インク受容層に用いられるものと同様のものを用いることができ、その含有量は、前記共重合体粒子の総量の0.1～30重量%が好ましく、0.1～20重量%がさらに好ましい。該無機粒子の含有量が30重量%超では、耐光性、耐黄変性(紙面の経時的な黄変のし難さ)が低下するおそれがある。

前記多孔質インク受容層3には、必要に応じ、前記インク受容層2に用いられるものと同様の各種添加剤の1種又は2種以上を含有させることができる。

前記多孔質インク受容層3の重量(塗布量)は、固形分換算で好ましくは2～50g/m<sup>2</sup>、さらに好ましくは5～30g/m<sup>2</sup>である。重量が2g/m<sup>2</sup>未満では十分な効果が期待できず、50g/m<sup>2</sup>超では、生産性が低下するおそれがある。前記多孔質インク受容層自体の厚みとしては、好ましくは5～40μm、さらに好ましくは5～20μmである。

また、前記多孔質インク受容層3は、J. TAPPI No. 48-85に従い測定された空隙率が10～90%であることが好ましく、10～70%であることがさらに好ましい。該空隙率が10%未満では、インクの吸収容量が低下する等のおそれがあり、90%超では、印刷時に共重合体粒子が脱落して紙送りロールにおけるスリップやヘッドの目詰まり等の原因となる等のおそれがある。該空隙率は、前記共重合体粒子の種類・粒子径・使用量、熱カレンダー処理条件、カチオン性凝集剤の種類・使用量等に左右されるものであり、これらを適宜調整することにより、該空隙率の調整を行うことができる。

#### [記録媒体の製造方法]

本発明の記録媒体は、支持体上あるいは他のインク受容層を設けた支持



体の該インク受容層上に上記共重合体粒子を含んだ塗工液を塗布し、これを乾燥させて層を形成することによって製造することができる。塗工液は、一般には乳化重合によって得られる共重合体粒子を任意に配合可能な他の配合成分とともに水に分散させることによって調製される。このような塗工液としては、固形分濃度が5～60重量%程度のものが望ましい。

塗工液の塗布方法にはとくに限定はなく、例えば、エアナイフコーター、ロールコーター、バーコーター、ブレードコーター、スライドホッパーコーター、グラビアコーター、フレキシングラビアコーター、カーテンコーター、エクストルージョンコーター、フローティングナイフコーター、コンマコーター、ダイコーター等の従来既知の塗布方法を用いることができる。塗工液を塗布した後、塗工面は続けて乾燥させることができる。

また光沢を付与する場合には、塗工液を塗布した後、湿潤状態あるいは乾燥状態にある塗工面に鏡面ロールを圧接させ、塗工面を平滑にする処理を施せばよく、一般的なカレンダー処理法やキャストコーティング法などを適用することができる。ここでいうカレンダー処理とは、スーパーカレンダー、グロスカレンダー等のカレンダー装置を用い、圧力や温度をかけたロール間を通過させて塗層表面を平滑化する従来既知の方法を指している。

またキャストコーティング法とは、一般的に印刷用キャストコート紙の製造で行われている、直接法、凝固法、リウエット法（再湿潤法）、プレキャスト法などの方法を指しており、支持体上の塗層を湿潤状態におき、加熱した鏡面ロールに該層を圧接して、該ロールの鏡面を該層に転写して光沢を得る方法である。ここで直接法とは、塗層を未乾燥状態で加熱された鏡面ロールに圧接し乾燥する方法で、再湿潤法とは、塗層を乾燥後、水を主成分とする液に該層を再湿潤させ、加熱された鏡面ロールに圧接して乾燥する方法で

ある。

カレンダー処理法やキャストコーティング法に係る圧接時の圧力、鏡面ロールの温度、塗工速度等は適宜選択される。特に鏡面ロールの温度は、共重合体粒子のガラス転移温度よりも低い温度であることが好ましい。鏡面ロールの温度が、有機粒子のガラス転移温度以上であると、粒子変形が大きくなり粒子間空隙が減少し、インク吸収性が低下する場合がある。

上記した第1及び第2態様例の記録媒体は、支持体上に無機粒子を含有する塗被組成物を塗布し、乾燥させて前記インク受容層を形成する工程と、

該インク受容層上に、上記共重合体粒子及びカチオン性凝集剤を含有する塗工組成物を塗布して塗工層を形成し、該塗工層を乾燥後、熱カレンダー処理して多孔質インク受容層を形成する工程とから形成することができる。

前記インク受容層形成工程では、前述の如き各成分（無機粒子、バインダー樹脂、その他各種添加剤）を水に分散させてインク受容層用塗被組成物を調製し、該インク受容層用塗被組成物を、前記支持体上に、エアナイフコーター、ロールコーター、バーコーター、ブレードコーター、スライドホッパーコーター、グラビアコーター、フレキシングラビアコーター、カーテンコーター、エクストルージョンコーター、フローティングナイフコーター、コンマコーター、ダイコーター、ゲートロールコーター、サイズプレス装置等の公知の塗工装置を用いて、塗布量が前記範囲内となるように常法通り塗布し、乾燥させて、前記インク受容層を形成する。必要に応じ、表面強度及び平滑性を向上させるために、インク吸収能を低下させない程度に、該インク受容層にカレンダー処理を施してもよい。カレンダー処理とは、スーパーカレンダー、グロスカレンダー

等の公知のカレンダー装置を用い、加圧・加熱したロール間に塗工紙等を通過させてその表面を平滑化する従来公知の処理方法である。

次いで、前記多孔質インク受容層形成工程では、前述の如き各成分（共重合体粒子、カチオン性凝集剤、バインダー樹脂、無機粒子、その他各種添加剤）を水に分散させて多孔質インク受容層用塗被組成物を調製し、該多孔質インク受容層形成用塗被組成物を、前記インク受容層上に、前記塗工装置を用いて、塗布量が前記範囲内となるように常法通り塗布して塗被層を形成した後、該塗被層を乾燥する。この乾燥は、該塗被層のひび割れを生じさせないような、緩やかな条件で行われる。乾燥温度は20～160℃が好ましい。乾燥方式としては、エアドライヤー方式、スチームシリンダー方式、熱線方式、マイクロ波方式等の公知の乾燥方式を用いることができる。

このようにして前記塗被層を乾燥させた後、該塗被層を熱カレンダー処理して、前記多孔質インク受容層を形成する。該熱カレンダー処理は、マシンカレンダー、TGカレンダー、スーパーカレンダー、ソフトカレンダー等の公知のカレンダー装置を用いて行うことができる。特に、弾性ロールと金属ロールとを組み合わせる用いたカレンダー処理、とりわけ、JIS Z 2246で規定されるショア硬度Dが80～95の範囲にある弾性ロールを用いたカレンダー処理を行うことが、塗被層のひび割れや光沢ムラの発生を抑制する点で好ましい。該金属ロールは、炭素鋼材質のものが一般的であるが、材質は特に制限されない。また、該弾性ロールは、一般に、中央部が鉄芯、表層部がウレタン系、エポナイト系、ナイロン系、アラミド系等の合成樹脂層となっている。

前記熱カレンダー処理時の加熱温度（カレンダー装置のロール表面温度）は、前記共重合体粒子が、完全には溶融しないが、軟化して適度な接着性を帯びるような温度に調整される。具体的には、使用する前記共重合体粒

子の $T_g$ にもよるが、 $70\sim 160^{\circ}\text{C}$ が好ましく、 $80\sim 130^{\circ}\text{C}$ が更に好ましい。また、表面光沢とインク吸収性のバランスの観点から、前記熱カレンダー処理時の線圧は $20\sim 150\text{kN/m}$ 、特に $50\sim 110\text{kN/m}$ とすることが好ましく、処理速度は $1\sim 500\text{m/min}$ 、特に $1\sim 300\text{m/min}$ とすることが好ましい。

前記インク受容層及び前記多孔質インク受容層は、それぞれ、1回の塗布で所定量形成してもよく、複数回塗布で所定量形成してもよい。

このようにして、前記インク受容層形成工程及び前記多孔質インク受容層形成工程終了後、必要に応じ加湿等の調湿処理を施してカール矯正をして、目的とする顔料インク用インクジェット記録媒体が得られる。

このように、前記インク受容層と、該インク受容層上に形成された前記多孔質インク受容層とを有しているので、インク吸収性に優れ、ドットの真円性を確保でき、高速印字対応可能であると共に、光沢感に優れており、特に写真調の高品位・高画質の記録物を得るのに最適である。また、顔料インクを用いても、光沢ムラを起こすおそれがないので、顔料インクの特長を生かした理想的な記録物、即ち、銀塩写真に匹敵する高画質、高画像堅牢性を備えた記録物を提供することができる。

また、前記多孔質インク受容層には、塗膜強度を上げるためにインク受容層に通常添加される前記バインダー樹脂を、添加しないか又はごく少量添加するだけでよいので、インク吸収性の低下によるブリード現象の発生、記録画像の変退色、紙面の黄変のような、バインダー樹脂に起因する種々の弊害が生じるおそれがない。

また、本発明の顔料インク用インクジェット記録媒体は、キャスト塗被紙（キャスト法により製造された光沢紙）と同等以上の表面光沢を有しているにも拘わらず、一般の塗工紙と同様の製造ラインスピードで製造することができ、

従来のキャスト塗被紙等の高光沢紙に比して安価に製造できる。また、一般に、前記インク受容層用塗被組成物のような、吸水性顔料を含有する塗被組成物は、高粘度であるため、固形分濃度を通常20重量%未満にせざるを得ず、そのため、該塗被組成物を用いた塗工紙の製造は低速での作業を余儀なくされるところ、本発明に係る前記多孔質インク受容層用塗被組成物は、その固形分濃度を20重量%以上にすることができるので、吸水性顔料を含有する塗被組成物の多層塗りを必要とする塗工紙の製造に比して、製造ラインスピードを速めることができ、製造コストを抑えることができる。

本発明は、前記実施形態に制限されず、その趣旨を逸脱しない範囲内で種々の変更が可能である。例えば、前記多孔質インク受容層は、前記共重合体粒子及び前記カチオン性凝集剤を含有し、無数の該共重合体粒子が粒子間空隙を有するように融着されているものであればよく、その形成方法は前記実施形態に制限されない。

#### 発明の効果

本発明によれば、優れた耐黄変性、耐光性、インク吸収性、発色濃度、耐水性を示す光沢感のある顔料インク用インクジェット記録媒体を提供すること、及び該記録媒体の製造方法を提供することができる。本発明が各種性能に優れる詳細な理由は不明であるが、特定のガラス転移温度と特定の粒子径を有する共重合体粒子を使用することで、インク吸収性と発色濃度が両立でき、さらに特定組成の有機粒子が無機粒子のような高表面活性を有さないために耐黄変性が優れるものと推察される。

本発明の顔料インク用インクジェット記録媒体によれば、インク吸収性及び光沢感に優れ、顔料インクを使用しても光沢ムラを起こさないので、銀塩写

真に匹敵する高画質、高画像堅牢性を備えた理想的な記録物の提供が可能である。また、この顔料インク用インクジェット記録媒体は、キャスト塗被紙と同等以上の表面光沢を有しているにも拘わらず、一般の塗工紙と同様の製造ラインスピードで製造することができるので、従来の高光沢紙に比して安価に製造することができる。

本発明の両面印刷対応の顔料インク用インクジェット記録媒体によれば、インク吸収性及び光沢感に優れ、顔料インクを使用しても光沢ムラを起こさないで、銀塩写真に匹敵する高画質、高画像堅牢性を備えた理想的な両面記録物の提供が可能である。また、この顔料インク用インクジェット記録媒体は、キャスト塗被紙と同等以上の表面光沢を有しているにも拘わらず、一般の塗工紙と同様の製造ラインスピードで製造することができるので、従来の高光沢紙に比して安価に製造することができる。

#### 実施例

以下に、本発明の実施例を挙げて説明するが、本発明はこれらの例に限定されるものではない。又、実施例において示す部及び％は、特に明示しない限り重量部及び重量％を示す。

##### [実施例]

##### <共重合体粒子の製造例A-1>

還流冷却機能付きのセパラブルフラスコに、脱イオン水144.7部とドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.05部を反応容器に仕込み、窒素気流下で75℃に昇温し、過硫酸カリウム1.0部を添加した。これとは別に、スチレン92.0部、n-ブチルアクリレート1.0部、アクリル酸2.0重量部、2-ヒドロキシエチルメタアクリレート5.0部を脱イオン水40.0部中にドデシルベンゼンスルホ

ン酸ナトリウム0.3部を使って乳化させた乳化混合物を作り、この乳化混合物を4時間で反応容器に滴下して同温度で4時間保持した後冷却しアンモニア水で中和した。

その結果、スチレン、*n*-ブチルアクリレート、アクリル酸及び2-ヒドロキシエチルメタアクリレートからなる共重合体の粒子が水に分散したエマルション組成物が得られ、不揮発分35%、pH8、光散乱測定による平均粒子径200nm、粒子径分布 $D_w/D_n=1.12$ 、及びJIS K 7121に基づきDSC曲線より求めたガラス転移温度( $T_g$ )は100℃であった。

#### <共重合体粒子の製造例A-2>

脱イオン水144.7部とステアリルトリメチルアンモニウムクロライド0.1部を反応容器に仕込み、窒素気流下で70℃に昇温し、2,2'-アゾビス(2-アミノプロパン)二塩酸塩2部を添加した。これとは別に、スチレン92.0部、*n*-ブチルアクリレート1.0部、2-ヒドロキシエチルメタアクリレート5.0部、*N,N*-ジメチルアミノエチルアクリレート2.0部を脱イオン水40部中にステアリルトリメチルアンモニウムクロライド0.3部を使って乳化させた乳化混合物を作り、この乳化混合物を4時間で反応容器に滴下して、その後、さらに同温度で4時間保持した後冷却し、塩酸で中和した。

その結果、スチレン、*n*-ブチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタアクリレート及び *N,N*-ジメチルアミノエチルアクリレートからなる共重合体の粒子が水に分散したエマルション組成物が得られ、不揮発分35%、pH5、光散乱測定による平均粒子径200nm、粒子径分布 $D_w/D_n=1.04$ 、及びJIS K 7121に基づきDSC曲線より求めたガラス転移温度は100℃であった。

#### <共重合体粒子の製造例A-3及び比較製造例B-1>

単量体組成を変更した以外は製造例A-1と同様にして、共重合体粒子

A-3及び共重合体粒子B-1を製造した。共重合体の組成及びその性状を表1にまとめて示す。

<共重合体粒子の比較製造例B-2>

還流冷却機能付きのセパラブルフラスコに、製造例A-1で製造した共重合体粒子37部と脱イオン水594.2部を反応容器に仕込み、窒素気流下で75℃に昇温し、過硫酸カリウム1.0部を添加した。これとは別に、スチレン309.7部、n-ブチルアクリレート3.4部、アクリル酸6.7重量部、2-ヒドロキシエチルメタアクリレート16.8部を脱イオン水40.0部中にドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.3部を使って乳化させた乳化混合物を作り、この乳化混合物を4時間で反応容器に滴下して同温度で4時間保持した後冷却し、アンモニア水で中和した。

その結果、スチレン、n-ブチルアクリレート、アクリル酸及び2-ヒドロキシエチルメタアクリレートからなる共重合体の粒子が水に分散したエマルション組成物が得られ、不揮発分35%、pH8、光散乱測定による平均粒子径600nm、粒子径分布 $D_w/D_n=1.12$ 、及びJIS K 7121に基づきDSC曲線より求めたガラス転移温度( $T_g$ )は100℃であった。

表 1

|                         |                      | 製造例  |      |      | 比較製造例 |      |
|-------------------------|----------------------|------|------|------|-------|------|
|                         |                      | A-1  | A-2  | A-3  | B-1   | B-2  |
| 組<br>成                  | スチレン                 | 92   | 92   |      | 76    | 92   |
|                         | メチルメタクリレート           |      |      | 92   |       |      |
|                         | ブチルアクリレート            | 1    | 1    | 1    | 17    | 1    |
|                         | アクリル酸                | 2    |      | 2    | 2     | 2    |
|                         | N,N-ジメチルアミノエチルアクリレート |      | 2    |      |       |      |
|                         | 2-ヒドロキシエチルメタクリレート    | 5    | 5    | 5    | 5     | 5    |
| 分散剤のイオン性                |                      | アニオン | カチオン | アニオン | アニオン  | アニオン |
| 粒子径(nm)                 |                      | 200  | 200  | 200  | 200   | 600  |
| $T_g(^{\circ}\text{C})$ |                      | 100  | 100  | 100  | 60    | 100  |

<実施例1>

無機粒子として無定形シリカ100部を使用し、結着剤として、ポリビニル



アルコール20部、カチオン性樹脂としてジシアンジアミド系樹脂10部、分散剤として、ポリリン酸ソーダ0.5部を添加し、固形分濃度20%の下塗り用塗被液を調製した。この下塗り用塗被液を、坪量 $100\text{g}/\text{m}^2$ の原紙に乾燥重量で $8\text{g}/\text{m}^2$ になるようにローラーを用いて塗工、乾燥し記録層を設けた。

一方、製造例A-1で得た共重合体粒子100部を使用し、結着剤としてポリビニルアルコール20部を加えて均一に攪拌し、固形分濃度20%の塗工組成物を調成した。この塗工組成物を上記の記録層上に、乾燥重量で $20\text{g}/\text{m}^2$ の塗工量になるようにワイヤーローラーを用いて塗工し、キャストコーティング法、つまりは塗工表面が湿潤状態にある間に表面温度が $95^\circ\text{C}$ の鏡面ドラムに線圧 $100\text{kg}/\text{cm}$ で圧接し、乾燥後、離型させることで、光沢のあるインクジェット記録紙を得た。

#### <実施例2>

実施例1において、キャストコーティング法を行わず、代わりに塗工表面が乾燥状態になったところでカレンダー処理、つまりは $95^\circ\text{C}$ の鏡面ドラムに線圧 $50\text{kg}/\text{cm}$ での圧接処理を4回行った以外は実施例1と同様にして光沢のあるインクジェット記録紙を得た。

#### <実施例3>

実施例1において、記録層上に塗被する塗工組成物の中に、無機粒子として非晶質シリカ50部を加えた以外は実施例1と同様にして光沢のあるインクジェット記録紙を得た。

#### <実施例4>

実施例1において、記録層上に塗被する塗工組成物の共重合体粒子が製造例A-2で得たものを使用した以外は実施例1と同様にして光沢のあるインクジェット記録紙を得た。

#### <実施例 5>

実施例 1 において、記録層上に塗被する塗工組成物の共重合体粒子が製造例 A-3 で得たものを使用した以外は実施例 1 と同様にして光沢のあるインクジェット記録紙を得た。

#### <比較例 1>

実施例 1 において、記録層上に塗被する塗工組成物として、非晶質シリカ 100 部、結着剤としてポリビニルアルコール 20 部とした以外は実施例 1 と同様にしてインクジェット記録紙を得た。

#### <比較例 2>

実施例 1 において、記録層上に塗被する塗工組成物の共重合体粒子が製造例 B1 で得たものを使用した以外は実施例 1 と同様にして光沢のあるインクジェット記録紙を得た。

#### <比較例 3>

比較例 2 において、鏡面ドラムの表面温度を 60℃とした以外は比較例 2 と同様にしてインクジェット記録紙を得た。

#### <比較例 4>

実施例 1 において、記録層上に塗被する塗工組成物の共重合体粒子が製造例 B-2 で得たものを使用した以外は実施例 1 と同様にして光沢のあるインクジェット記録紙を得た。

これら記録紙の製造条件を表 2 にまとめて示す。

表 2

|      | 共重合体粒子 | 共重合体粒子<br>/無機粒子/ハ<br>インダー | 処理方式       | 処理温度<br>(°C) |
|------|--------|---------------------------|------------|--------------|
| 実施例1 | A-1    | 100/0/20                  | キャストコーティング | 100          |
| 実施例2 | A-1    | 100/0/20                  | カレンダー      | 100          |
| 実施例3 | A-1    | 100/50/20                 | キャストコーティング | 100          |
| 実施例4 | A-2    | 100/0/20                  | キャストコーティング | 100          |
| 実施例5 | A-3    | 100/0/20                  | キャストコーティング | 100          |
| 比較例1 |        | 0/100/20                  | キャストコーティング | 100          |
| 比較例2 | B-1    | 100/0/20                  | キャストコーティング | 100          |
| 比較例3 | B-1    | 100/0/20                  | キャストコーティング | 60           |
| 比較例4 | B-2    | 100/0/20                  | キャストコーティング | 100          |

### [評価方法]

記録シートの品質評価は以下の方法によって行った。

＜粒子径の測定方法＞ レーザー粒径解析システム LPA-3000/3100(大塚電子株式会社製)で平均粒子径と粒子径分布( $D_w/D_n$ )を測定した。

＜発色濃度の測定方法＞ 市販の顔料インクを搭載したインクジェットプリンター(セイコーエプソン社製、MC2000)を用いて、ブラックインクのベタ印刷を行い、ベタ部の光学反射濃度をマクベス濃度計(RD-918)で測定した。

＜画質の測定方法＞ 市販のインクジェットプリンター(セイコーエプソン社製、MC2000)を用いて、イエローインク、マゼンダインク、シアンインク、ブラックインクを縦方向に印刷し、印字部のインク溢れやにじみの度合いを目視で評価した。評価基準は以下の通りである。

○:インクの溢れやにじみがなく優れる。

△:インクの溢れやにじみがあるが実用レベルである。

×:インクの溢れやにじみが大きく実用レベル以下である。

＜耐水性の測定方法＞

市販のインクジェットプリンター(セイコーエプソン社製、MC2000)を用いて、ブラックインクで文字印刷を行い、印字部に市水を1滴垂らして一昼夜放置した後の印字状態を目視で判定した。評価基準は以下の通りである。

○:にじみや発色濃度の変化がほとんどない。

△:にじみや発色濃度の低下がわずかにあるが、実用レベルである。

×:にじみや発色濃度の低下があり、実用レベル以下である。

<耐黄変性の測定方法> 印刷していない記録シートを80℃、湿度50%の環境下に1週間貯蔵し、貯蔵前後の色差を測定した。色差( $\Delta E$ )は $L^*a^*b^*$ (CIEに準拠した表示方法)に従って、光照射前後の色測定した結果を基に、 $\Delta E = \{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2\}^{1/2}$ で算出した。色差が大きいほど色劣化が生じていることを示す。

<光沢の測定方法> 光沢の測定は、JIS Z8741に基づき、変角光沢計 GM-3D型(村上色彩技術研究所社製)を使用して、記録シート表面の75°での光沢度を測定した。

評価結果を表3に示す。

表 3

|      | 印字濃度 | 画質 | 耐水性 | 白紙光沢<br>(%) | 耐黄変性<br>( $\Delta E$ ) |
|------|------|----|-----|-------------|------------------------|
| 実施例1 | 2.20 | ○  | ○   | 85          | 1                      |
| 実施例2 | 2.15 | ○  | ○   | 75          | 1                      |
| 実施例3 | 2.11 | ○  | ○   | 70          | 2                      |
| 実施例4 | 2.19 | ○  | ○   | 83          | 1                      |
| 実施例5 | 2.18 | ○  | ○   | 80          | 1                      |
| 比較例1 | 1.80 | ○  | △   | 15          | 5                      |
| 比較例2 | 1.76 | ×  | ○   | 95          | 1                      |
| 比較例3 | 1.61 | ○  | ○   | 55          | 1                      |
| 比較例4 | 1.35 | ○  | ○   | 73          | 1                      |

[実施例1A]

(多孔質インク受容層用塗被組成物1Aの調製)

水に、上記共重合体粒子A-1を100重量部、カチオン性凝集剤(WS500、日本PMC製)を1重量部、バインダー樹脂(PVA124、クラレ製)を7重量部、それぞれ添加し分散させて、固形分濃度28%の多孔質インク受容層用塗被組成物1Aを調製した。

(インクジェット記録媒体の製造)

水に、無機粒子120重量部(シリカゲル X37B、トクヤマ製、100重量部;コロイダルシリカ YL、日産化学製、20重量部)及びバインダー樹脂20重量部(PVA R1130、クラレ製)を添加し、分散させて、固形分濃度17%のインク受容層用塗被組成物を調製した。このインク受容層用塗被組成物を、支持体(商品名「SA金藤N」、王子製紙製、坪量 157g/m<sup>2</sup>)の片面に、乾燥後の塗布量が25g/m<sup>2</sup>となるように塗布し、エアドライヤー方式にて120℃で乾燥させて、インク受容層を設けた。次いで、該インク受容層上に、上記多孔質インク受容層用塗被組成物1Aを、乾燥後の塗布量が15g/m<sup>2</sup>となるように塗布し、エアドライヤー方式にて90℃で乾燥させて、塗被層を設けた。そして、カレンダー装置(「卓上カレンダー 単板型」由利ロール製)を用いて、加熱温度95℃、線圧100kN/m、処理速度2m/min で該塗被層を熱カレンダー処理することにより多孔質インク受容層を形成した。このようにして得られたインクジェット記録媒体を実施例1Aのサンプルとした。

[実施例2A]

実施例1Aにおいて、多孔質インク受容層用塗被組成物1Aに代えて、下記調製方法に従い調製した多孔質インク受容層用塗被組成物2Aを用いた以外は実施例1Aと同様にしてインクジェット記録媒体を製造し、これを実施例2Aのサンプルとした。

(多孔質インク受容層用塗被組成物2Aの調製)

水に、上記共重合体粒子A-1を100重量部、カチオン性凝集剤(商品名「ユーラミン P5600」、三井化学製)を1重量部、バインダー樹脂(商品名「PVA124」、クラレ製)を7重量部、それぞれ添加し分散させて、固形分濃度28%の多孔質インク受容層用塗被組成物2Aを調製した。

[実施例3A]

実施例1Aにおいて、多孔質インク受容層用塗被組成物1Aに代えて、下記調製方法に従い調製した多孔質インク受容層用塗被組成物3Aを用いた以外は実施例1Aと同様にしてインクジェット記録媒体を製造し、これを実施例3Aのサンプルとした。

(多孔質インク受容層用塗被組成物3Aの調製)

水に、上記共重合体粒子A-1を100重量部、カチオン性凝集剤(商品名「スミレーズレジン 1001」、住友化学工業製)を1重量部、バインダー樹脂(商品名「PVA124」、クラレ製)を7重量部、それぞれ添加し分散させて、固形分濃度28%の多孔質インク受容層用塗被組成物3Aを調製した。

[比較例1A]

実施例1Aにおいて、多孔質インク受容層を全く設けない以外は実施例1Aと同様にしてインクジェット記録媒体を製造し、これを比較例1Aのサンプルとした。

[比較例2A]

実施例1Aにおいて、多孔質インク受容層用塗被組成物1Aに代えて、下記製造方法に従い製造した共重合体粒子Bを用いて下記のように調製した多孔質インク受容層用塗被組成物4Aを用いた以外は実施例1Aと同様にしてインクジェット記録媒体を製造し、これを比較例2Aのサンプルとした。

### (共重合体粒子Bの製造)

還流冷却機能付きセパラブルフラスコに、実施例1で製造したエマルション組成物10.6重量部(共重合体粒子A-1を3.7重量部含有)と脱イオン水135.9重量部を反応容器に仕込み、窒素気流下で75℃に昇温し、過硫酸カリウム0.5重量部を添加した。これとは別に、スチレン72.6重量部、*n*-ブチルアクリレート17.0重量部、アクリル酸4.9重量部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート1.8重量部を脱イオン水40.0重量部中にドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.3重量部を使って乳化させた乳化混合物を作り、この乳化混合物を4時間で反応容器に滴下して同温度で4時間保持した後冷却し、アンモニア水で中和した。

その結果、スチレン(前記モノマーA)、*n*-ブチルアクリレート、アクリル酸及び2-ヒドロキシエチルメタクリレート(以上、前記モノマーB)からなる共重合体粒子Bが水に分散したエマルション組成物(不揮発分35%、pH8)が得られた。この共重合体粒子Bは、上記T<sub>g</sub>62℃、上記重量平均粒子径600nm、上記比D<sub>w</sub>/D<sub>n</sub>=1.15であった。

### (多孔質インク受容層用塗被組成物4Aの調製)

水に、上記共重合体粒子Bを100重量部、カチオン性凝集剤(WS500、日本PMC製)を1重量部、バインダー樹脂(PVA124、クラレ製)を7重量部、それぞれ添加し分散させて、固形分濃度28%の多孔質インク受容層用塗被組成物4Aを調製した。

### [試験例A]

得られた前記各インクジェット記録媒体又はこれらを用いて下記要領で作成した各記録物について、白地光沢度、光沢均一性、インク吸収性、ドットの真円性、耐水性、耐光性をそれぞれ下記方法で評価した。それらの結果

を下記表4に示す。

(白地光沢度の測定)

前記各インクジェット記録媒体の塗工面について、変角光沢計「GM-3D型」(村上色彩技術研究所製)を用いて、20度鏡面光沢度(JIS P8142に準拠)を測定した。この数値が大きいほど光沢感に優れることを示す。

(光沢均一性の評価)

顔料インク対応のインクジェットプリンター(商品名「MC2000」、セイコーエプソン製)を用いて、前記各インクジェット記録媒体の塗工面に、C, M, Y, Bk4色の100%カラーパッチを印刷して、記録物を作成した。

このようにして得られた各記録物の印刷面の任意の10箇所について、変角光沢計「GM-3D型」(村上色彩技術研究所製)を用いて、20度鏡面光沢度をそれぞれ測定し、それらの平均値及び標準偏差並びに前記白地光沢度から、下記評価基準により評価した。

評価基準

A: 光沢度の平均値と白地光沢度との差が $\pm 10$ 以下であり、且つ光沢度の標準偏差が10以下である。光沢均一性良好。

B: 光沢度の平均値と白地光沢度との差が $\pm (10 \text{ 超 } 15 \text{ 以下})$ であり、且つ光沢度の標準偏差が10超15以下である。光沢均一性問題なし。

C: 光沢度の平均値と白地光沢度との差が $\pm (15 \text{ 超 } 20 \text{ 以下})$ であり、且つ光沢度の標準偏差が15超20以下である。実用限界。

D: 光沢度の平均値と白地光沢度との差が $\pm 20$ を超えているか、又は光沢度の標準偏差が20を超えている。実用に堪えない。

(インク吸収性の評価)

前記各記録物の印刷面を目視にて観察し、下記評価基準により評価し



た。

#### 評価基準

A:インクの滲みや溢れがなく、問題なく使用できる。

B:インクの滲みが多少あるが、実用上問題なし。

C:インクの滲みや溢れがひどく、使用できない。

(ドットの真円性の評価)

前記各記録物の印刷面について、C, M, Y, Bkの4色の中間調領域を、光学顕微鏡を用いて観察し、下記評価基準により評価した。

#### 評価基準

A:ドットの真円性に優れる。

B:ドットの真円性に欠ける。

(耐水性の評価)

前記各記録物を、25℃、相対湿度50%の環境下に24時間放置した後、0.3ccの水滴を、それぞれのC, M, Y, Bkのパッチ100%部分に滴下し、更に、25℃、50%RHの環境下に24時間放置した。その後、前記各記録物について、インクの滲み出し程度を目視にて観察し、下記評価基準により評価した。

#### 評価基準

A:滲みは全く観察されない。耐水性良好。

B:C, M, Y, Bkのうちの2色の滲みが観察される。実用限界。

C:C, M, Y, Bkのうちの3色以上の滲みが観察される。実用に堪えない。

(耐光性の評価)

前記各記録物に対し、キセノンウェザオメーターCi35A(ATLAS社製)を用いて、340nmの放射エネルギー0.25W/m<sup>2</sup>、ブラックパネル温度63℃、

50%RHの条件で、 $45\text{kJ}/\text{m}^2$ の光暴露処理を行った。そして、光暴露処理後の各記録物の画像背景部分について、色差計により、光暴露前処理前の各記録物に対する色差(C, M, Y3色及び画像背景部分についての平均値)をそれぞれ求め、下記評価基準により評価した。

#### 評価基準

A: 色差が3未満。耐光性が非常に良い。

B: 色差が3以上5未満。耐光性良好。

C: 色差が5以上10未満。実用限界。

D: 色差が10以上。実用に堪えない。

表 4

|       | 白地光沢度 | 光沢均一性 | インク吸収性 | ドット真円性 | 耐水性 | 耐光性 |
|-------|-------|-------|--------|--------|-----|-----|
| 実施例1A | 28    | A     | A      | A      | A   | A   |
| 実施例2A | 22    | A     | A      | A      | A   | A   |
| 実施例3A | 20    | A     | A      | A      | A   | A   |
| 比較例1A | 2     | D     | A      | B      | A   | C   |
| 比較例2A | 22    | NG    | C      | NG     | NG  | NG  |

NG: インクのしみや溢れがひどく、測定不能

表4から明らかなように、実施例1A～3Aのサンプルは、白地光沢度、光沢均一性、インク吸収性、ドットの真円性、耐水性及び耐光性の全ての評価がAであるのに対し、比較例1A(多孔質インク受容層無し)および比較例2A(多孔質インク受容層を構成する共重合体粒子として、本発明の範囲外の共重合体粒子を使用)のサンプルは、上記評価のいずれかがB以下の評価である。

[実施例1B]

(インクジェット記録媒体の製造)

水に、無機粒子120重量部（シリカゲル X37B、トクヤマ製、100重量部；コロイダルシリカ YL、日産化学製、20重量部）及びバインダー樹脂20重量部（PVA R1130、クラレ製）を添加し、分散させて、固形分濃度17%のインク受容層用塗被組成物を調製した。このインク受容層用塗被組成物を、支持体（商品名「SA金藤N」、王子製紙製、坪量  $157\text{g/m}^2$ ）の両面に、乾燥後の塗布量が  $25\text{g/m}^2$  となるようにそれぞれ塗布し、エアドライヤー方式にて  $120^\circ\text{C}$  で乾燥させて、インク受容層を設けた。次いで、各インク受容層上に、上記多孔質インク受容層用塗被組成物1Aを、乾燥後の塗布量が  $15\text{g/m}^2$  となるように塗布し、エアドライヤー方式にて  $90^\circ\text{C}$  で乾燥させて、塗被層をそれぞれ設けた。そして、カレンダー装置（「卓上カレンダー単板型」由利ロール製）を用いて、加熱温度  $95^\circ\text{C}$ 、線圧  $100\text{kN/m}$ 、処理速度  $2\text{m/min}$  で、各塗被層を熱カレンダー処理することにより、支持体の両面に多孔質インク受容層を形成した。このようにして得られたインクジェット記録媒体を実施例1Bのサンプルとした。

#### 〔実施例2B〕

実施例1Bにおいて、多孔質インク受容層用塗被組成物1Aに代えて、前記多孔質インク受容層用塗被組成物2Aを用いた以外は実施例1Bと同様にしてインクジェット記録媒体を製造し、これを実施例2Bのサンプルとした。

#### 〔実施例3B〕

実施例1Bにおいて、多孔質インク受容層用塗被組成物1Aに代えて、前記多孔質インク受容層用塗被組成物3Aを用いた以外は実施例1Bと同様にしてインクジェット記録媒体を製造し、これを実施例3Bのサンプルとした。

#### 〔比較例1B〕

実施例1Bにおいて、多孔質インク受容層を全く設けない以外は実施例1

Bと同様にしてインクジェット記録媒体を製造し、これを比較例1Bのサンプルとした。

〔比較例2B〕

実施例1Bにおいて、多孔質インク受容層用塗被組成物1Aに代えて、前記多孔質インク受容層用塗被組成物4Aを用いた以外は実施例1Bと同様にしてインクジェット記録媒体を製造し、これを比較例2Bのサンプルとした。

〔試験例B〕

得られた前記各インクジェット記録媒体又はこれらを用いて下記要領で作成した各記録物について、白地光沢度、光沢均一性、インク吸収性、ドットの真円性、耐水性、耐光性をそれぞれ下記方法で評価した。それらの結果を下記表5に示す。

(白地光沢度の測定)

前記各インクジェット記録媒体について、変角光沢計「GM-3D型」(村上色彩技術研究所製)を用いて、両面の20度鏡面光沢度(JIS P8142に準拠)をそれぞれ測定し、その平均値を求めた。この数値が大きいほど光沢感に優れることを示す。

(光沢均一性の評価)

顔料インク対応のインクジェットプリンター(商品名「MC2000」、セイコーエプソン製)を用いて、前記各インクジェット記録媒体の両面それぞれに、C, M, Y, Bk4色の100%カラーパッチを印刷して、記録物を作成した。

このようにして得られた各記録物の両印刷面の任意の10箇所について、変角光沢計「GM-3D型」(村上色彩技術研究所製)を用いて、20度鏡面光沢度をそれぞれ測定し、それらの平均値及び標準偏差並びに前記白地光沢度から、下記評価基準により評価した。

#### 評価基準

A: 光沢度の平均値と白地光沢度との差が $\pm 10$ 以下であり、且つ光沢度の標準偏差が10以下である。光沢均一性良好。

B: 光沢度の平均値と白地光沢度との差が $\pm (10 \text{ 超 } 15 \text{ 以下})$ であり、且つ光沢度の標準偏差が10超15以下である。光沢均一性問題なし。

C: 光沢度の平均値と白地光沢度との差が $\pm (15 \text{ 超 } 20 \text{ 以下})$ であり、且つ光沢度の標準偏差が15超20以下である。実用限界。

D: 光沢度の平均値と白地光沢度との差が $\pm 20$ を超えているか、又は光沢度の標準偏差が20を超えている。実用に堪えない。

(インク吸収性の評価)

前記各記録物の両印刷面を目視にて観察し、下記評価基準により評価した。

#### 評価基準

A: インクの滲みや溢れがなく、問題なく使用できる。

B: インクの滲みが多少あるが、実用上問題なし。

C: インクの滲みや溢れがひどく、使用できない。

(ドットの真円性の評価)

前記各記録物の両印刷面について、C, M, Y, Bkの4色の中間調領域を、光学顕微鏡を用いて観察し、下記評価基準により評価した。

#### 評価基準

A: ドットの真円性に優れる。

B: ドットの真円性に欠ける。

(耐水性の評価)

前記各記録物を、25℃、相対湿度50%の環境下に24時間放置した後、

0.3ccの水 droplet を、それぞれのC, M, Y, Bkのパッチ100%部分に滴下し、更に、25℃、50%RHの環境下に24時間放置した。その後、前記各記録物の両印刷面のインクの滲み出し程度を目視にて観察し、下記評価基準により評価した。

#### 評価基準

A: 滲みは全く観察されない。耐水性良好。

B: C, M, Y, Bkのうちの2色の滲みが観察される。実用限界。

C: C, M, Y, Bkのうちの3色以上の滲みが観察される。実用に堪えない。

(耐光性の評価)

前記各記録物に対し、キセノンウェザオメーターCi35A(ATLAS社製)を用いて、340nmの放射エネルギー $0.25\text{W}/\text{m}^2$ 、ブラックパネル温度63℃、50%RHの条件で、 $45\text{kJ}/\text{m}^2$ の光暴露処理を行った。そして、光暴露処理後の各記録物の両印刷面の画像背景部分について、色差計により、光暴露前処理前の両印刷面に対する色差(C, M, Y3色及び画像背景部分についての平均値)をそれぞれ求め、下記評価基準により評価した。

#### 評価基準

A: 色差が3未満。耐光性が非常に良い。

B: 色差が3以上5未満。耐光性良好。

C: 色差が5以上10未満。実用限界。

D: 色差が10以上。実用に堪えない。

表 5

|       | 白地光沢度 | 光沢均一性 | インク吸収性 | ドット真円性 | 耐水性 | 耐光性 |
|-------|-------|-------|--------|--------|-----|-----|
| 実施例1B | 28    | A     | A      | A      | A   | A   |
| 実施例2B | 22    | A     | A      | A      | A   | A   |
| 実施例3B | 20    | A     | A      | A      | A   | A   |
| 比較例1B | 2     | D     | A      | B      | A   | C   |
| 比較例2B | 22    | NG    | C      | NG     | NG  | NG  |

NG: インクの滲みや溢れがひどく、測定不能

表5から明らかなように、実施例1B～3Bのサンプルは、白地光沢度、光沢均一性、インク吸収性、ドットの真円性、耐水性及び耐光性の全ての評価がAであるのに対し、比較例1B(多孔質インク受容層無し)、および比較例2B(多孔質インク受容層を構成する共重合体粒子として、本発明の範囲外の共重合体粒子を使用)のサンプルは、上記評価のいずれかがB以下の評価である。

## 請求の範囲

1. 支持体上に少なくとも1層のインク受容層を設けてなる顔料インク用インクジェット記録媒体において、インク受容層の少なくとも1層が、(A)スチレン及び／又はメチルメタクリレートと(B)他の共重合可能なモノマーとからなるガラス転移点が80℃以上の共重合体の重量平均粒子径が50～500nmである粒子から形成される層であることを特徴とする顔料インク用インクジェット記録媒体。
2. 上記共重合体粒子から形成される層が最表層であることを特徴とする請求項1に記載の顔料インク用インクジェット記録媒体。
3. インク受容層が2層以上からなり、インク受容層の最表層に隣接する層が多孔性無機粒子を主成分とする層であることを特徴とする請求項2に記載の顔料インク用インクジェット記録媒体。
4. 最表層が、キャストコーティング法又はカレンダー処理法により光沢化されていることを特徴とする請求項2又は3に記載の顔料インク用インクジェット記録媒体。
5. 支持体上に、無機粒子を含有するインク受容層を有するインクジェット記録媒体において、  
前記インク受容層上に、共重合体粒子及びカチオン性凝集剤を含有し、  
無数の該共重合体粒子が粒子間空隙を有するように融着されている多孔



質インク受容層が設けられてなり、

前記共重合体粒子が、(A)スチレン及び／又はメチルメタクリレートと、(B)該スチレン及び／又は該メチルメタクリレートと共重合可能な他のモノマーとの共重合体からなり、ガラス転移温度が80℃以上、重量平均粒子径が50～500nmである顔料インク用インクジェット記録媒体。

6. 支持体の両面それぞれに、無機粒子を含有するインク受容層を有するインクジェット記録媒体において、

少なくとも一方のインク受容層上に、共重合体粒子及びカチオン性凝集剤を含有し、無数の該共重合体粒子が粒子間空隙を有するように融着されている多孔質インク受容層が設けられてなり、

前記共重合体粒子が、(A)スチレン及び／又はメチルメタクリレートと、(B)該スチレン及び／又は該メチルメタクリレートと共重合可能な他のモノマーとの共重合体からなり、ガラス転移温度が80℃以上、重量平均粒子径が50～500nmである顔料インク用インクジェット記録媒体。

7. 前記共重合体粒子が、前記多孔質インク受容層中に70～99重量%含有されている請求項5または6に記載の顔料インク用インクジェット記録媒体。

8. 前記カチオン性凝集剤が、ポリアミドポリアミン及び／又はポリアミドポリアミンのエピクロルヒドリン変性体である請求項5または6に記載の顔料インク用インクジェット記録媒体。

9. 前記カチオン性凝集剤が、前記多孔質インク受容層中に0.01～10重量%含有されている請求項5～8のいずれかに記載の顔料インク用インクジェット記録媒体。

10. 前記多孔質インク受容層が、前記共重合体粒子及び前記カチオン性凝集剤を含有する塗被組成物を前記インク受容層上に塗布して塗被層を形成し、該塗被層を乾燥後、熱カレンダー処理することにより得られる請求項5～9のいずれかに記載の顔料インク用インクジェット記録媒体。

11. 上記共重合体粒子が、重量平均粒子径 $D_w$ と数平均粒子径 $D_n$ の比( $D_w/D_n$ )で1.0～2.0の範囲の粒子径分布を有することを特徴とする請求項1、5または6のいずれかに記載の顔料インク用インクジェット記録媒体。

12. 支持体上又は他のインク受容層を設けた支持体の該インク受容層上に、(A)スチレン及び／又はメチルメタクリレートと(B)他の共重合可能なモノマーとからなるガラス転移点が80℃以上の共重合体の重量平均粒子径が50～500nmである粒子を含有させた塗工液を塗布し、塗工面を湿潤状態又は乾燥状態で鏡面ロールと圧接させ、平滑にすることを特徴とする顔料インク用インクジェット記録媒体の製造方法。

13. 支持体上に無機粒子を含有する塗被組成物を塗布し、乾燥させて前記インク受容層を形成する工程と、

該インク受容層上に、(A)スチレン及び／又はメチルメタクリレートと(B)他

の共重合可能なモノマーとからなるガラス転移点が80℃以上の共重合体の重量平均粒子径が50～500nmである粒子及び前記カチオン性凝集剤を含有する塗工組成物を塗布して塗工層を形成し、該塗工層を乾燥後、熱カレンダー処理して多孔質インク受容層を形成する工程とを備える顔料インク用インクジェット記録媒体の製造方法。

14. 請求項1～11のいずれかに記載の顔料インク用インクジェット記録媒体に、顔料インクにより文字及び／又は画像を記録された記録物。

1/1

図 1

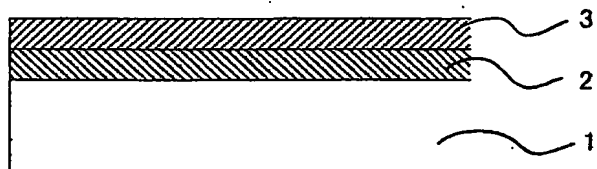


図 2

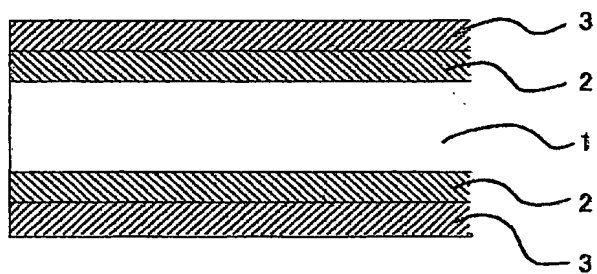
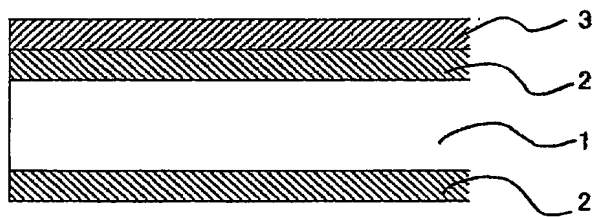


図 3



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/07302

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl.<sup>7</sup> B41M5/00, B41J2/01

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>7</sup> B41M5/00, B41J2/01

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2002

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2002 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                    | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| X<br>Y    | JP 2000-238419 A (Oji Paper Co., Ltd.),<br>05 September, 2000 (05.09.00),<br>Full text<br>(Family: none)              | 1-7, 9-14<br>8        |
| X<br>Y    | JP 2000-263923 A (Mitsubishi Paper Mills Ltd.),<br>26 September, 2000 (26.09.00),<br>Full text<br>(Family: none)      | 1-7, 9-14<br>8        |
| X<br>Y    | EP 1016542 A1 (Canon Kabushiki Kaisha),<br>05 July, 2000 (05.07.00),<br>Full text; all drawings<br>& JP 2000-247022 A | 1-7, 9-14<br>8        |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 "E" earlier document but published on or after the international filing date  
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
18 October, 2002 (18.10.02)Date of mailing of the international search report  
05 November, 2002 (05.11.02)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/07302

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| X<br>Y    | JP 11-291612 A (Seiko Epson Corp.),<br>26 October, 1999 (26.10.99),<br>Full text<br>(Family: none)                            | 1-7, 9-14<br>8        |
| Y         | JP 2001-105722 A (Oji Paper Co., Ltd.),<br>17 April, 2001 (17.04.01),<br>Full text<br>(Family: none)                          | 5-10, 13              |
| Y         | JP 9-150574 A (Dainippon Ink And Chemicals, Inc.),<br>10 June, 1997 (10.06.97),<br>Full text<br>(Family: none)                | 5-10, 13              |
| Y         | US 2001/0004487 A1 (Mitsubishi Paper Mills Ltd.),<br>21 June, 2001 (21.06.01),<br>Full text<br>& JP 2001-171224 A             | 5-10, 13              |
| P, X      | JP 2002-178629 A (Asahi Glass Co., Ltd.),<br>26 June, 2002 (26.06.02),<br>Full text<br>(Family: none)                         | 1-7, 9-14             |
| P, X      | US 2001/0028382 A1 (Canon Kabushiki Kaisha),<br>11 October, 2001 (11.10.01),<br>Full text; all drawings<br>& JP 2001-246841 A | 1-4, 14               |
| X         | JP 9-296067 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.),<br>18 November, 1997 (18.11.97),<br>Full text; all drawings<br>(Family: none)      | 1-4, 14               |
| X         | US 6221546 B1 (Eastman Kodak Co.),<br>24 April, 2001 (24.04.01),<br>Full text<br>& JP 2001-72935 A                            | 1-4, 14               |
| X         | JP 57-126691 A (Mitsubishi Paper Mills Ltd.),<br>06 August, 1982 (06.08.82),<br>Full text<br>(Family: none)                   | 1-4, 14               |
| A         | JP 8-11422 A (Mitsubishi Paper Mills Ltd.),<br>16 January, 1996 (16.01.96),<br>Full text; all drawings<br>(Family: none)      | 6                     |
| A         | US 5753082 A (Nippon Paper Industries Co.),<br>19 May, 1998 (19.05.98),<br>Full text; all drawings<br>& JP 8-260382 A         | 6                     |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP02/07302

**C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                           | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| A         | JP 2001-39011 A (Tomoegawa Paper Co., Ltd.),<br>13 February, 2001 (13.02.01),<br>Full text<br>(Family: none) | 6                     |

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/07302

## Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

## Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.  
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.



## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> B41M5/00, B41J2/01

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> B41M5/00, B41J2/01

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

・日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2002年

日本国登録実用新案公報 1994-2002年

日本国実用新案登録公報 1996-2002年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示  | 関連する<br>請求の範囲の番号 |
|-----------------|--|------------------|
| X<br>Y          | J P 2000-238419 A (王子製紙株式会社)<br>2000.09.05, 全文 (ファミリーなし)                           | 1-7, 9-14<br>8   |
| X<br>Y          | J P 2000-263923 A (三菱製紙株式会社)<br>2000.09.26, 全文 (ファミリーなし)                           | 1-7, 9-14<br>8   |
| X<br>Y          | E P 1016542 A1 (CANON KABUSHIKI KAISHA)<br>2000.07.05, 全文全図<br>& J P 2000-247022 A | 1-7, 9-14<br>8   |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

18.10.02

国際調査報告の発送日

05.11.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

野田 定文



2H

9711

電話番号 03-3581-1101 内線 3230

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |  |                  |
|-----------------------|--|------------------|
| 引用文献の<br>カテゴリー*       | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示  | 関連する<br>請求の範囲の番号 |
| X<br>Y                | J P 11-291612 A (セイコーエプソン株式会社)<br>1999. 10. 26, 全文 (ファミリーなし)                                   | 1-7, 9-14<br>8   |
| Y                     | J P 2001-105722 A (王子製紙株式会社)<br>2001. 04. 17, 全文 (ファミリーなし)                                     | 5-10, 13         |
| Y                     | J P 9-150574 A (大日本インキ化学工業株式会社)<br>1997. 06. 10, 全文 (ファミリーなし)                                  | 5-10, 13         |
| Y                     | US 2001/0004487 A1<br>(MITSUBISHI PAPER MILLS LIMITED) 2001. 06. 21, 全文<br>& J P 2001-171224 A | 5-10, 13         |
| PX                    | J P 2002-178629 A (旭硝子株式会社)<br>2002. 06. 26, 全文 (ファミリーなし)                                      | 1-7, 9-14        |
| PX                    | US 2001/0028382 A1<br>(CANON KABUSHIKI KAISHA) 2001. 10. 11, 全文全図<br>& J P 2001-246841 A       | 1-4, 14          |
| X                     | J P 9-296067 A (株式会社日本触媒)<br>1997. 11. 18, 全文全図 (ファミリーなし)                                      | 1-4, 14          |
| X                     | US 6221546 B1 (Eastman Kodak Company)<br>2001. 04. 24, 全文<br>& J P 2001-72935 A                | 1-4, 14          |
| X                     | J P 57-126691 A (三菱製紙株式会社)<br>1982. 08. 06, 全文 (ファミリーなし)                                       | 1-4, 14          |
| A                     | J P 8-11422 A (三菱製紙株式会社)<br>1996. 01. 16, 全文全図 (ファミリーなし)                                       | 6                |
| A                     | US 5753082 A (Nippon Paper Industries Company)<br>1998. 05. 19, 全文全図<br>& J P 8-260382 A       | 6                |
| A                     | J P 2001-39011 A (株式会社巴川製紙所)<br>2001. 02. 13, 全文 (ファミリーなし)                                     | 6                |

## 第Ⅰ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

## 第Ⅱ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

## 追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。